Versuche zur Darstellung gekörnter Aktivkohle aus Knochenkohle

Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Hansischen Universität zu Hamburg.

vorgelegt von

Heinz Peters
aus Hamburg/Bergedorf

1938
Bernhard Sporn Verlag Zeulenroda-Thür.

Genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Hansischen Universität auf Antrag von Prof. Dr. H. H. Schlubach.

Hamburg, den 21. November 1936.

Professor Dr. Klatt, Dekan.

Die vorliegende Arbeit wurde im Chemischen Staatsinstitut der Hansischen Universität auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Remy ausgeführt.

Aufrichtig danke ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Remy, für das rege Interesse, das er meiner Untersuchung entgegengebracht hat, sowie für die gütige Unterstützung während meiner Arbeit.

Hamburg, November 1936.

Heinz Peters.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
	Einleitung	5
I.	Beschreibung der Apparatur	6
II.	Bestimmung der Empfindlichkeit des CCl_4-Indikators	8
III.	Prüfung der Sorptionsapparatur	10
IV.	Bestimmung der Sorptionsdaten einiger Aktivkohlen	12
	Aschebestimmung einiger Aktivkohlen	13
	Bestimmung des Schüttgewichtes	15
V.	Aktivitätsuntersuchungen an Knochenkohlen	16
VI.	Entfernung der Mineralsubstanz aus Knochenkohlen	18
VII.	Bestimmung der Porosität von Aktivkohlen	20
	a. Bestimmung des wahren spez. Gewichtes	20
	b. Bestimmung des scheinbaren spez. Gewichtes	21
	Analyse der Knochenkohle VII	25
VIII.	Beeinflussung der Aktivität des Kohlenstoffs der Knochenkohle durch Säurebehandlung	26
IX.	Einfluß der gelösten Mineralsubstanzen auf die Aktivität des Kohlenstoffs der Knochenkohle	29
X.	Zusammenfassende Übersicht	40
XI.	Mikroskopische Strukturuntersuchung der Knochen und der entsprechenden Knochenkohlen	41

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548128_0105

Einleitung.

Unterwirft man ein pflanzliches oder tierisches Material einer Verkohlung, also Erhitzung unter Luftabschluß, auf eine Temperatur, bei der das organische Material zerfällt, so erhält man Kohlenstoff in seiner sogenannten amorphen Modifikation. Dieser bei der Verkohlung erhaltene Kohlenstoff unterscheidet sich vom Graphit und dem Diamanten durch die Fähigkeit, andere Stoffe in großer Menge zu sorbieren. Diese Eigenschaft ist begründet in dem kapillaren Aufbau des Ausgangsmaterials.

Die Holzkohle und die Tierkohle, im besonderen die Knochenkohle, unterscheiden sich wesentlich durch ihre Zusammensetzung. Die Knochenkohle enthält neben Kohlenstoff sehr viel anorganische Substanz, die ursprünglich als Trägersubstanz diente, in deren Hohlräume die organische Substanz eingelagert gewesen ist. In beiden Kohlen liegt der Kohlenstoff in sehr poröser Form vor. Die Kapillaren dieser porösen Körper sind von großer Feinheit. Die exakte Bestimmung ihrer Gesamt-Oberfläche ist bisher noch nicht gelungen.

Die Fähigkeit der porösen Kohlen, gefärbte und verunreinigte Lösungen zu klären, konnte nicht lange übersehen werden. In der Literatur findet man Angaben, daß schon im 15. Jahrhundert die Entfärbungskraft von Kohle bekannt war. Aber erst aus dem Jahre 1785 stehen uns Mitteilungen von Lowitz zur Verfügung, der den Gebrauch von Entfärbungskohle beschreibt. Technisch ist nach von Lippmann Entfärbungskohle in einer englischen Raffinerie erstmalig im Jahre 1794 gebraucht worden. Im Jahre 1812 wurde durch Figuier nachgewiesen, daß Knochenkohle ein viel stärkeres Entfärbungsvermögen zeigte, als die bis dahin verwandte Meilerkohle.

Die Knochenkohle enthält auf die Gewichtseinheit bezogen, im Gegensatz zur Holzkohle, nur verhältnismäßig wenig Kohlenstoff. Als man gelernt hatte, die Meilerkohle durch besondere Verfahren in ihrer Sorptionsfähigkeit zu steigern, ging der Verbrauch an Knochenkohle erheblich zurück.

Solange die Technik nur Entfärbungskohle benötigte, die zur Hauptsache in Pulverform verwandt wurde, konnte man durch Säurebehandlung das anorganische Material aus der Knochenkohle entfernen und erhielt dann ebenfalls ein hochwertiges Entfärbungspulver, das sich heute noch als Tier- oder Knochenkohlenpulver in dem Handel befindet.

Als die Technik für ein neues Verwendungsgebiet Aktivkohle benötigte, und zwar für das Gebiet der Gassorption, verschob sich der Verbrauch der Aktivkohle vollkommen zu Gunsten der Holzkohle, da für die Gassorption nur körnige Kohle gebraucht werden kann, die ein besonders hohes Sorptionsvermögen, auf die Volumeneinheit bezogen, hat. Diese Forderung erfüllt nur die Holzkohle, sodaß für das so große Verwendungsgebiet der Gassorption Knochenkohle nicht unmittelbar verwendet werden kann.

Da nun aber die Knochenkohle eine sehr hochaktive Kohle enthält, habe ich Versuche ausgeführt mit dem Ziel, aus einem gekörnten Knochenkohlenmaterial die aktive Kohle frei von der anorganischen Substanz zu gewinnen.

I. Beschreibung der Apparatur.

Da die herzustellende Kohle zur Sorption strömender Gase dienen sollte, wurden auch die Messungen ihrer Aktivität nach der dynamischen Methode durchgeführt, also, es wurde die Gasaufnahmefähigkeit aus strömenden Gasen gemessen.

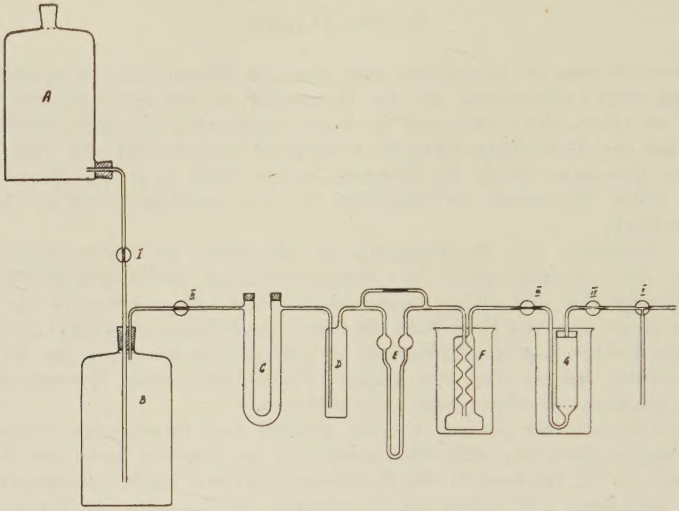


Abb. 1

Durch Heben und Senken der Druckflasche A (Abb. 1) ließ sich leicht eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit der aus der Druckflasche B ausströmenden Luft einstellen. Diese wurde durch Calciumchlorid in C und dann durch conc. Schwefelsäure in D getrocknet. Die Luft passierte dann einen geeichten Riesenfeld-Strömungsmesser E. In einem hinter dem Riesenfeld-Strömungsmesser angeschlossenen Kaliapparat F, der Tetrachlorkohlenstoff enthielt, belud sich die Luft mit der dem Dampfdruck der Flüssigkeit entsprechenden Menge des Sorptivs. Der mit dem Sorptiv beladene Luftstrom durchströmte dann das mit der zu untersuchenden Kohle gefüllte Sorptionsgefäß G. Mittels des Dreiweghahnes V wurde die ausströmende Luft zuerst in einen mit entleuchtender Flamme brennenden Bunsenbrenner geleitet, in dessen Flamme sich ein Kupferdrahtkreuz befand. In dem Augenblick, da die Kohle nicht mehr den ganzen beigemengten Tetrachlorkohlenstoff festhalten konnte, also die ersten Spuren Tetrachlorkohlenstoff in dem Austrittsgas erschienen, wurde die Flamme grün gefärbt. Die Zeit, die vom Beginn des Einleitens bis zum Auftreten der ersten Spuren des Sorptivs in der die Kohle verlassenden Luft verstrichen war, wurde als Resistenszeit R-Z bezeichnet. Bei weiterem Durchleiten des Luft-Gasgemisches konnte diese Kohle nicht mehr das ganze Sorptiv aus dem Gasgemisch aufnehmen und die Austrittsluft war mehr und mehr mit dem Sorptiv beladen, bis schließlich das Eintrittsgas und das Austrittsgas sich in der Zusammensetzung nicht mehr unterschieden, die Kohle also vollständig mit dem Sorptiv gesättigt war. Die Menge des dann insgesamt aufgenommenen Sorptivs wurde als die maximale Aufnahmefähigkeit der Kohle bezeichnet. Da das nach Ablauf der Resistenzzeit aus der Kohle austretende Gas tetrachlorkohlenstoff-

haltig war, wurde dieses durch Umstellen des Dreiweghahnes V in den Abzug geleitet.

Zu Beginn eines Versuches war die Druckflasche A mit Wasser gefüllt; die Druckflasche B dagegen war leer. Durch Einfließenlassen von Wasser in die Flasche B aus der Druckflasche A wurde in dieser ein Druck erzeugt. Der dann beim Öffnen des Hahnes II austretende Luftstrom passierte den Strömungsmesser E und darauf den Kaliapparat F. Die beiden Enden des letzteren waren senkrecht nach oben gebogen, und in dem Austrittsrohr war ein fester Wattepfropfen eingeklemmt zum Abfangen etwa mitgerissener Flüssigkeitströpfchen. Die Temperatur, bei der der Tetrachlorkohlenstoff aus dem Kaliapparat ausgeblasen wurde, sollte 0° betragen. Der Dampfdruck des Tetrachlorkohlenstoffs beträgt bei dieser Temperatur 33,4 mm Hg. Es verdampfen also in einem Liter Luft

$$\frac{1 \times 33{,}4}{22{,}4 \times 760} = 0{,}00196 \text{ Mol oder } 0{,}306 \text{ g Tetrachlorkohlenstoff.}$$

Molgew. des CCl_4	Dampfdruck des CCl_4 bei O°	Molvolumen bei O°	Flüchtigkeit des CCl_4/l Luft
153,83 g	33,4 mm Hg	22,412 l	0,3016 g

Die Verdampfungswärme des Tetrachlorkohlenstoffs genügt, um eine beträchtliche Temperaturerniedrigung in dem Kaliapparat zu erzeugen, wenn nicht lebhaft gerührt wird, was sich durch Bildung einer Eisschicht an dem Kaliapparat anzeigt.

Die Kuppe des Kaliapparates und der Wattepfropfen in dem Austrittsrohr müssen von dem Eis-Wasser-Gemisch bedeckt sein. Ragt das Rohr mit dem Pfropfen oder die Kuppe aus dem Bad heraus, so haben diese Stellen, da sie an Luft von Zimmertemperatur grenzen, eine höhere Temperatur als 0°. Dagegenfliegende Tröpfchen verdampfen also leichter, sodaß das Gasgemisch reicher an Tetrachlorkohlenstoff ist.

Das Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch strömte dann durch das Sorptionsgefäß. Dieses befand sich in einem Thermostaten von 20,0°. Damit beim Eintritt des Gasgemisches keine toten Ecken in der Kohleschicht entstanden, war das Eintrittsrohr konisch bis zum Durchmesser des Sorptionsgefäßes erweitert. Die Kohle ruhte auf einem Drahtgeflecht. Der Konus war mit loser Watte ausgefüllt.

Das aus der Kohle austretende Gas wurde zur Bestimmung der Resistenzzeit in eine der Luftzuführungen eines Bunsenbrenners geleitet. Die aus der Kohle austretende Luft, die auf Tetrachlorkohlenstoffgehalt geprüft werden sollte, vermischte sich so mit dem Leuchtgas. In der Flamme befand sich ein Kupferdrahtring, auf dem kreuzweise zwei Kupferdrähte lagen. Die Enden ragten zwecks Wärmeableitung 1 cm über den Ring heraus. Man vermied so ein zu schnelles Verbrennen des Kupfers. Die Flamme wurde bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 l pro Minute des in die Luftzuführung eingeleiteten Prüfgases so geregelt, daß der blaue Flammenkegel mit seiner Spitze gerade den Kreuzungspunkt der beiden Kupferdrähte berührte. Der Ring muß so groß sein, daß er eben in dem Flammenmantel liegt. Dieser Bunsenbrenner befand sich in einem innen schwarzen Kasten, der mit einem Sehschlitz versehen war, damit die Beobachtung der Flammenfärbung nicht durch Tageslicht gestört wurde.

Wie bei jedem Indikator, war es auch in diesem Falle notwendig, die Empfindlichkeit zu bestimmen.

II. Bestimmung der Empfindlichkeit des CCl_4-Indikators.

Durch Zumischen von Luft zu einem Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch von bekanntem Tetrachlorkohlenstoffgehalt ließ sich ein Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch herstellen, welches nur Bruchteile eines mg Tetrachlorkohlenstoff im Liter enthielt.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisches wurde mittels eines Blasenzählers bestimmt. Versuche ergaben, daß eine Blase bei den eingehaltenen Strömungsgeschwindigkeiten ein Volumen von 0,10 ccm hatte. Das durch Abblasen von Tetrachlorkohlenstoff bei 0° hergestellte Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch wurde in einem Gasmischer mittels Luft auf die gewünschte Konzentration gebracht. Dieses Gasgemisch wurde dann in einer 10-Literflasche nochmals mittels eines Rührers gut durchmischt. Durch ein Abzugsrohr wurde dann das Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch dem Indikator zugeleitet.

Es wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

1. Die Bestimmung der Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Indikators von der Art des Einleitens des Tetrachlorkohlenstoffgemisches in die Flamme und von der Form des bei der Reaktion zu verwendenden Kupferdrahtes.
2. Die der Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Prüfgases.
3. Die Bestimmung der Empfindlichkeit des Indikators, wie dieser in der beschriebenen Art bei den Sorptionsmessungen angewandt wurde.

1. Das Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch wurde gegen einen 2 mm starken Kupferdraht, der sich in einer Bunsenflamme befand, geleitet. Die Flammenfärbung sollte in einem nicht verdunkelten Raum deutlich hellgrün erscheinen. Es wurden Strömungsgeschwindigkeiten der Mischungsluft von 400, 800, 1600 und 2200 ccm/Minute angewandt. Die Versuche ergaben, daß den gestellten Versuchsbedingungen ein Gasgemisch entsprach, das man bei der Vermischung eines Tetrachlorkohlenstoff-Stromes von 4 ccm/Minute mit einem Luftstrom von 2200 ccm/Minute Strömungsgeschwindigkeit erhielt. Diese Mischung entsprach einer Verdünnung des ursprünglichen Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches auf das 550fache. Da ein Liter des angewandten Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches 0,3 g Tetrachlorkohlenstoff im Liter enthielt, war der Tetrachlorkohlenstoff-Gehalt des geprüften Gases 550 mal so klein. 0,55 mg Tetrachlorkohlenstoff im Liter Luft lassen sich also mit dieser Versuchsanordnung nachweisen.

Das Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisch wurde in eine der Luftzuführungen des Bunsenbrenners geleitet und die Flamme gegen das beschriebene Kupferdrahtkreuz eingestellt. Die Gasmischung war dieselbe wie oben. Der Versuch ergab, daß bei dieser Anordnung die Probe viel empfindlicher war. Die Flamme war stark blaugrün gefärbt. Auf 2200 ccm Mischungsluft sollte jetzt der zehnte Teil des Tetrachlorkohlenstoff-Luftgemisches kommen. Es zeigte sich aber, daß eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 ccm/Minute des Tetrachlorkohlenstoff-Luft-Gemisches schwer unmittelbar einzustellen war. Um eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,4 ccm/Minute zu erreichen, müßten 4 Blasen pro Minute durch den Blasenzähler gehen.

1.	Jede	20	ste	sec	1	Blase	=	3,0	Blasen/Minute	=	0,30 ccm/min.
2.	„	14	„	„	„		=	4,3	„ „	=	0,43 „ „
3.	„	16	„	„	„		=	3,7	„ „	=	0,37 „ „
4.	„	24	„	„	„		=	2,5	„ „	=	0,25 „ „
5.	„	24	„	„	„		=	2,5	„ „	=	0,25 „ „
6.	„	18	„	„	„		=	3,3	„ „	=	0,33 „ „

Diese Volumina mit je 2200 ccm Luft in der Minute gemischt, ergaben die folgenden Konzentrationen:

0,040; 0,056; 0,050; 0,034; 0,034; 0,045 mg Tetrachlorkohlenstoff/l, im Mittel also 0,043 mg Tetrachlorkohlenstoff/l.

Die Flamme wurde in einem unverdunkelten Raume beobachtet, die Flammenfärbung war, wie im Versuch 1, deutlich hellgrün.

2. Bestimmung der Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Indikators von der Strömungsgeschwindigkeit des Prüfgases.

Derselbe Gasstrom wie unter Versuch 1 wurde durch ein T-Stück geteilt und zwar so, daß durch den einen Zweig 0,2 l/Minute Gas strömten; dieser Anteil wurde in den Bunsenbrenner geleitet. Diese Strömungsgeschwindigkeit wurde mittels eines Schraubenquetschhahnes eingestellt, der sich am Gegenzweig des T-Stückes befand. Durch Ausströmenlassen von Gas an diesem Gegenzweig ließ es sich erreichen, daß die Ausströmungsgeschwindigkeit in dem anderen Zweig des T-Stücks 0,2 l/Minute betrug. Diese Strömungsgeschwindigkeit ist mit dem Riesenfeldschen Strömungsmesser bestimmt worden.

1.	Alle	20	sec	eine	Blase	= 3,0	Blasen/Minute	= 0,30 cm/min
2.	„	18	„	„	„	= 3,3	„ „	= 0,33 „
3.	„	15	„	„	„	= 4,0	„ „	= 0,40 „
4.	„	14	„	„	„	= 4,3	„ „	= 0,43 „

Diese Volumina mit 2200 ccm Luft pro Minute gemischt, ergaben eine Tetrachlorkohlenstoff-Konzentration von:

0,041; 0,045; 0,055; 0,059 mg Tetrachlorkohlenstoff/l. Die Tetrachlorkohlenstoff-Konzentration betrug also im Mittel 0,05 mg im Liter. Die Flammenfärbung war, wie bei Versuch 1, deutlich hellgrün.

Man ersieht aus diesen Versuchen, daß keine wesentliche Abhängigkeit der Empfindlichkeit des Tetrachlorkohlenstoffnachweises von der Strömungsgeschwindigkeit des Prüfgases besteht, wohl aber eine Abhängigkeit von der Form des Kupferdrahtes und der Art des Einleitens des Prüfgases in die Flamme.

3. Als letzter Versuch wurde die Empfindlichkeit des Indikators bestimmt, wie dieser bei der Sorptionsmessung angewandt wurde, d. h. bei ganz schwacher Flammfärbung im abgedunkelten Raum. Die Konzentration des Prüfgases und damit die Empfindlichkeit des Indikators wurde bei schwachem Auftreten der Flammenfärbung bestimmt.

	Blase/min	Verdünn.-Luft	Konzentration	Flammenfärbung
1.	1	2200 ccm	0,013 mg CCl_4/l	deutlich
2.	1	3000 „	0,010 „ „	„
3.	1	4000 „	0,0075 „ „	„
4.	1	5000 „	0,0060 „ „	„
5.	1	6000 „	0,0050 „ „	„
6.	1	7000 „	0,0043 „ „	schwach
7.	1	8000 „	0,0037 „ „	ganz schwach
8.	1	9000 „	0,0033 „ „	ganz schwach
9.	1	10000 „	0,0030 „ „	gelb-grünl. flackernd

Die bei den Sorptionsversuchen angewendete Beilsteinprobe spricht also auf eine Konzentration von 0,0033 mg Tetrachlorkohlenstoff pro l Luft noch an. Die einzelnen Versuche wurden wie folgt ausgeführt: In die Mischkammer trat jede Minute 0,10 ccm Tetrachlorkohlenstoff-Gasgemisch und dazu die entsprechende, in der Ta-

belle angeführte Menge Verdünnungsluft ein. Dieses Gasgemisch durchströmte zur vollkommenen Durchmischung des Tetrachlorkohlenstoffs mit der Luft eine Stunde eine 10-Literflasche. Nach dieser Zeit wurde die aus der 10-Literflasche austretende Gasmischung geprüft, ob der Indikator auf diese Konzentration ansprach. Hierzu wurde durch ein T-Stück ein Gasstrom von 0,5 l/Minute abgeteilt und dem Indikator zugeleitet.

Man ersieht aus diesen Versuchen: a. daß die Probe mit einem einfachen Kupferdraht ausgeführt eine Tetrachlorkohlenstoff-Konzentration von 0,55 mg/l anzeigte. Mischte man dagegen das Prüfgas mit dem Leuchtgas und ließ die Flamme gegen das beschriebene Kupferdrahtkreuz streichen, so stieg die Empfindlichkeit, und zwar betrug die angezeigte Tetrachlorkohlenstoff-Konzentration bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2,2 l/Minute 0,04 mg Tetrachlorkohlenstoff im Liter, und bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,22 l/min 0,05 mg Tetrachlorkohlenstoff im Liter. Die Strömungsgeschwindigkeit hatte also auf die Empfindlichkeit des Indikators keinen merklichen Einfluß. b) In einem vollkommen dunklen Raum stieg die Empfindlichkeit der Probe durch besseres Erkennen der Flammenfärbung ganz erheblich. Die Flamme war beim ersten Versuch bei einer Tetrachlorkohlenstoff-Konzentration von 0,013 mg im Liter noch sehr deutlich, erst bei einer Tetrachlorkohlenstoff-Konzentration von 0,0033 mg Tetrachlorkohlenstoff im Liter war die Flammenfärbung ganz schwach zu erkennen.

E. Smolczyk und H. Cobler geben die Grenz-Konzentration des Chlor-Nachweises mittels eines Reagenzpapiers mit 0,00193 mg Chlor im Liter an.

III. Prüfung der Sorptionsapparatur.

Als Sorbens für den Tetrachlorkohlenstoff wurde eine nicht vorbehandelte, also nicht getrocknete Kohle verwendet. Da diese während des Versuches Wasser abgab, also die Kohle an Gewicht verlor, wurde dieses ausgetriebene Wasser durch Calciumchlorid abgefangen, welches sich in einem U-Rohr hinter dem Sorptionsgefäß befand. Das Gewicht des durch den Tetrachlorkohlenstoff ausgetriebenen Wassers wurde dann zu dem nach der Sorption des Tetrachlorkohlenstoff bestimmten Kohlegewichts addiert. Es wurde in diesem Falle nur das Aufnahmevermögen der Kohle bis nach Ablauf der Resistenzzeit bestimmt, um zu untersuchen, ob die aus dem Kaliapparat abgeblasene Tetrachlorkohlenstoff-Menge gleich der von dem Kohlenstoff aufgenommenen Menge Tetrachlorkohlenstoff war. Der Luftstrom wurde nur mit Calciumchlorid getrocknet:

Gewichts-zunahme des $CaCl_2$	Kohlegew. + ads. CCl_4	Kohlegew. + ads. H_2O + ads. CCl_4	Bis zur R—Z ads. Menge CCl_4	CCl_4 aus d. Kaliapparat abgeblasen	Differenz
0,1890 g	105,2560 g	105,4450 g	9,8880 g	9,9889 g	0,1009 g

Die Kohle hatte also 1,029% weniger Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen, als aus dem Kaliapparat abgeblasen wurde. Da das aus dem Adsorptionsgefäß während des Versuches ausströmende Gas vollkommen tetrachlorkohlenstofffrei war, so war diese Differenz nicht verständlich.

Die Apparatur mußte also auf Fehler überprüft werden, damit diese Differenz beseitigt wurde.

Zuerst sollte untersucht werden, ob das hinter dem Sorptionsgefäß befindliche Calciumchlorid Tetrachlorkohlenstoff sorbierte.

Durch das Calciumchlorid-U-Rohr wurde ein Tetrachlorkohlenstoff-Gasstrom geleitet und zwar 3 Minuten lang, dann wurde mit Luft nachgespült, bis der Tetrachlorkohlenstoff-Nachweis negativ ausfiel, dieses war ungefähr nach 30 sec. der Fall. Die Gewichtszunahme betrug nur 0,0002 g.

Irgend eine Störung durch das eingeschaltete Calciumchlorid-U-Rohr war nach diesen Versuchen also nicht zu erwarten. Es wurden, bevor weitere Versuche gemacht wurden, alle Schliffe gefettet und alle Glasverbindungen auf gutem Glassitz geprüft.

Gewichtszunahme des $CaCl_2$	Kohlegew. + ads. CCl_4	Kohlegew. + ads. H_2O + ads. CCl_4	Bis zur R—Z ads. Menge CCl_4	CCl_4 aus d. Kaliapparat abgeblasen	Differenz
0,1179 g	100,9809 g	101,0970 g	6,9655 g	7,0521 g	0,0866 g = 1,243%
0,1812 g	107,8578 g	108,0390 g	10,2211 g	10,3840 g	0,1629 g = 1,594%

Aus dem Mittel aller drei Versuche ergab sich eine Differenz zwischen der abgegebenen Menge Tetrachlorkohlenstoff und der aufgenommenen von 1,28%.

Da die Apparatur vollkommen sauber und fehlerlos war, blieb nur noch eine Annahme, um diese Differenz zu erklären, übrig.

Es lag nahe anzunehmen, daß die von den zur Messung benötigten Aktivkohlen adsorbierte Luft bei der Sorption von Tetrachlorkohlenstoff aus der Kohle verdrängt wurde. Da diese Verdrängungsluft nicht, wie das ausgetriebene Wasser, abgefangen wurde, mußte die Kohle einen Gewichtsverlust erfahren, der nicht in Rechnung gestellt wurde. Da man die Güte einer Aktivkohle nach der Aufnahmefähigkeit pro Gramm Kohlenstoff beurteilt, so darf zu dieser Berechnung nicht die Kohlenmenge der Einwaage benutzt werden, vielmehr die trockene, luftfreie Kohlenmenge, die wie folgt errechnet werden kann.

Man bestimmt nach der Resistenzzeitmessung die aus der Kohle ausgetriebene Gewichtsmenge Luft durch Wägung des mit der Kohle gefüllten Sorptionsgefäßes vor der Einleitung des CCl_4-Gases und nach erfolgtem Durchbruch des Tetrachlorkohlenstoffs. Die Differenz gibt die aufgenommene Menge Tetrachlorkohlenstoff an, vermindert um die Gewichtsmenge der aus der Kohle ausgetriebenen Luft. Die tatsächlich abgegebene Menge Tetrachlorkohlenstoff wird durch Wägung des Tetrachlorkohlenstoff-Kaliapparates vor und nach dem Versuch bestimmt. Die Differenz des von der Kohle aufgenommenen Tetrachlorkohlenstoffs und von dem Kaliapparat abgegebenen Tetrachlorkohlenstoffs gibt das Gewicht der während der Sorption ausgetriebenen Menge Luft an, und zwar bis zum Beginn des Durchbruchs des Tetrachlorkohlenstoffs. Durch Rechnung ist es aber auch noch möglich, die während einer Messung der maximalen Aufnahmefähigkeit ausgetriebene Luftmenge zu bestimmen.

Da bei allen Messungen die Resistenzzeitaufnahmefähigkeit und die maximale Aufnahmefähigkeit der Kohle gemessen werden, läßt sich aus diesen Werten nach

$$R—Z = \frac{k}{v.\, C_0} (V—Q \cdot h)$$ [1] das tote Volumen bestimmen.

In dieser Gleichung ist:

k = die sog. Kapazitätskonstante, das ist diejenige Zahl, die die maximale Giftgasmenge angibt, die 1 cm^3 der Kohle unter den angewandten Versuchsbedingungen aufzunehmen vermag.

v = die Liter Luft, die in der Minute durch das Filter gehen.

C_0 = die Giftgasmenge, die in 1 l der in das Filter eintretenden Luft enthalten ist.

V = das Gesamtvolumen des Kohlefilters.

Q = der Querschnitt des Kohlefilters.

h = die tote Schicht.

Aus der Differenz des Gesamtgewichts der Kohle und dem Gewicht der Kohlenmenge des toten Kohlevolumens ergibt sich die Gewichtsmenge der bis zur Resistenzzeit arbeitenden Schicht. Die durch das Tetrachlorkohlenstoff ausgetriebene Luft stammt nur aus dieser Schicht. Durch Umrechnung auf das Gesamtgewicht der Kohle ist dann auch die Gewichtsmenge Luft bekannt, die während einer vollständigen Sättigung der Kohle mit Tetrachlorkohlenstoff aus dieser ausgetrieben wird.

Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Menge Tetrachlorkohlenstoff, die bis zum Ablauf der Restistenzzeit aus dem Kaliapparat abgeblasen worden war, gleich der, aus der Resistenzzeit und der Flüchtigkeit des Tetrachlorkohlenstoffs berechneten Menge war. Es ist somit sehr wahrscheinlich, daß die Deutung der Gewichtsdifferenz richtig ist und die Korrektur an dem Kohlegewicht mit Berechtigung durchgeführt werden kann.

Da bei allen weiteren Versuchen die Aufnahmefähigkeit des reinen Kohlenstoffs bestimmt werden sollte, wurde auch das von der Kohle sorbierte Wasser entfernt.

Die für die Sorptionsbestimmung mit Kohle gefüllten Sorptionsgefäße wurden in einem Glycerinbad auf 180° erwärmt. Das in der Kohle enthaltene Wasser wurde dann mittels conc. Schwefelsäure getrockneter Luft ausgetrieben und in einem dahinter geschalteten Calciumchlorid-Rohr gebunden. Unter weiterem Durchleiten der getrockneten Luft ließ man das Kohlegefäß erkalten, und nach sorgfältiger Reinigung wurde dann die Einwaage bestimmt.

IV. Bestimmung der Sorptionsdaten einiger Aktivkohlen.

Um die aus der Knochenkohle hergestellte Aktivkohle richtig beurteilen zu können, wurden zum Vergleich Aktivkohlen herangezogen, die in der Praxis als gut erkannt worden sind. Es wurden die folgenden Kohlen mit den Firmenbezeichnungen: G. 1000, EKT IIa, Norit, und Carbotox zum Vergleich herangezogen.

---

1) W. Mecklenburg, Z. Eltektrochem. 31. 488. 1927.

Zusammenstellung der Daten.

Kohle	Einwaage	CCl_4 aus d. Kaliapparat abgeblasen	CCl_4 v. d. Kohle aufg.	Gasverlust	Bis zur R—Z red. Kohle-einwaage
G. 1000	24,0300 g	16,2054 g	16,1012 g	0 1042 g	32,9258 g
	24,0886 „	16,2099 „	16,1039 „	0,1060 „	23,9826 „
Carbotox	20,3214 „	12,1908 „	12,0169 „	0,1739 „	20,1475 „
	20,6748 „	12,2139 „	12,0368 „	0,1771 „	20,4977 „
EKT IIa	18,0705 „	10,0539 „	9,9318 „	0,1221 „	17,9484 „
	17,8810 „	10,0008 „	9,8770 „	0,1238 „	17,7572 „
Norit	26,9391 „	16,1431 „	15,9883 „	0,1548 „	26,7843 „
	26,9113 „	16,1993 „	16,0396 „	0,1597 „	26,7516 „

Kohle	R—Z	arbeitend. Volumen	Gasverl. d. Kohle-einwaage	Reduziert. Einwg.	ads. Menge CCl_4 pro g Kohle bis z. R—Z	max. ads. Menge CCl_4 pro g Kohle
G. 1000	107′ 58″	45,8 ccm	0,1283 g	23,9031 g	0,679 g	0,830 g
	108′ 10″	43,6 „	0,1269 „	23,9603 „	0,679 „	0,826 „
Carbotox	81′ 15″	46,0 „	0,2038 „	20,4710 „	0,608 „	0,695 „
	81′ 30″	48,2 „	0,2000 „	20,1214 „	0,606 „	0,705 „
EKT IIa	66′ 39″	35,2 „	0,1838 „	17,8867 „	0,560 „	0,855 „
	66′ 30″	37,4 „	0,1839 „	17,6971 „	0,566 „	0,847 „
Norit	107′ 40″	46,4 „	0,1770 „	26,7620 „	0,604 „	0,695 „
	107′ 55″	48,7 „	0,1840 „	26,7272 „	0,606 „	0,699 „

Die sorbierten Mengen sind in dieser Zusammenstellung auf das feste Sorbens bezogen worden, da dieses aber noch anorganisches Material enthielt, welches keine wesentliche Sorptionsfähigkeit zeigte, mußte dieses inaktive Material von der Gesamtmenge des Sorbens in Abzug gebracht werden, um so die Sorptionsleistung pro Gramm Kohlenstoff zu erhalten.

Aschebestimmung einiger Aktivkohlen.

Ungefähr 4 g Kohle wurden in einem Wägegläschen auf 170° drei Stunden erhitzt, um die Kohle weitgehend zu trocknen. Danach wurden die Gläschen in einem mit Schwefelsäure beschickten Exsicator gebracht und 24 Stunden bis zur völligen Trocknung der Kohle darin belassen. Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, die Kohle vor der Veraschung nicht zu pulvern, da bei körniger Kohle eine wesentlich gleichmäßigere und schnellere Verbrennung erzielt wurde. Die eingewogene Kohlemenge wurde in eine kleine Porzellanschale gegeben und mit

schwacher Flamme verascht. Zur Beseitigung der letzten Reste noch nicht verbrannter Kohle wurde dann vor dem Gebläse geglüht.

Aschegehalt der vier Sorptionskohlen.

Kohle	Einwaage	Asche	Aschegehalt	Mittel
EKT IIa	3,1438 g 4,8282 „	0,0527 g 0,0755 „	1,676 % 1,564 %	1,620 %
G. 1000	4,9055 „ 4,6595 „	0,0470 „ 0,0373 „	0,958 % 0,800 %	0,879 %
Norit	4,1494 „ 4,4670 „	0,3147 „ 0,3443 „	7,584 % 7.707 %	7,645 %
Carbotox	3,6789 „ 4,3376 „	0,3830 „ 0,4737 „	10,411 % 10,921 %	10,666 %

Bei Berücksichtigung dieser Aschenwerte wurden die Gewichte des sorbierenden Kohlenstoffs erhalten. Auf diese wurden dann die endgültigen Sorptionswerte bezogen.

Sorptionswerte auf aschefreie Kohle bezogen.

Kohle	aschefreie Einwaage	sorbierte Menge CCl_4 pro g. Kohle	
		bis z. R—Z	max.
EKT IIa	17,6035 g 17,4104 „	0,571 g 0,575 „	0,868 g 0,860 „
G. 1000	23,6929 „ 23,7501 „	0,684 „ 0,684 „	0,836 „ 0,832 „
Norit	24,7158 „ 24,6837 „	0,654 „ 0,654 „	0,752 „ 0,754 „
Carbotox	18,2888 „ 17,9766 „	0,669 „ 0,679 „	0,780 „ 0,790 „

Zusammenstellung der Sorptionsdaten.

Kohle	Aufg. Menge CCl_4 pro g. aschenfreier Kohle	
	bis z. R—Z	max.
G. 1000	0,684 g	0,834 g
Carbotox	0,674 „	0,785 „
Norit	0,654 „	0,753 „
EKT IIa	0,573 „	0,864 „

Aus dieser Zusammenstellung läßt sich ersehen, daß die Kohlesorte G. 1000 in bezug auf die Aufnahmefähigkeit bis zum Durchbruch des Tetrachlorkohlenstoffs die beste Leistung zeigt und in bezug auf die maximale Aufnahmefähigkeit nur wenig hinter der Kohlesorte EKT IIa zurücksteht.

Die Aktivität pro ccm des Sorbens wurde aus dem Schüttgewicht errechnet. Unter Schüttgewicht versteht man das Gewicht eines bestimmten Volumens z. B. 100 ccm.

Bestimmung des Schüttgewichtes.

Die zu untersuchende Kohle wurde zunächst auf eine Korngröße von 1 bis 2 mm gebracht. Ungefähr 100 ccm dieser Kohle wurden in einer 100 ccm Mensur, die sich in einem Glyzerinbad von 180° befand, unter Durchleiten eines mit conc. Schwefelsäure von Wasserdampf befreiten Luftstromes getrocknet. Nach dem Abkühlen wurde der Meßzylinder verschlossen und 200 mal auf eine Linoleumunterlage aus 2 cm Höhe fallen gelassen. Alsdann wurde schnell gewogen. Das Gewicht wurde auf 100 cm^3 Kohlevolumen umgerechnet und ist in der folgenden Tabelle als Schüttgewicht der betreffenden Kohlesorte angegeben.

Schüttgewichte der vier Aktivkohlesorten.

Kohle	Einwaage	Volumen	Schüttgewicht	Mittel
Carbotox	37,626 g	94 cm^3	40,0	39,9
	36,957 „	93 „	39,8	
G. 1000	44,199 „	98 „	45,1	45,2
	44,219 „	98 „	45,3	
EKT IIa	31,406 „	96 „	32,7	32,7
	32,696 „	100 „	32,7	
Norit	46,953 „	95 „	49,4	48,7
	46,655 „	97 „	48,0	

Aus dem Schüttgewicht der Kohle und dem Gewicht der dieser Kohle entsprechenden Einwaage der vorigen Sorptionsmessungen ergibt sich das Volumen der Einwaage und daraus die Aufnahmefähigkeit eines Kubikzentimeters der betreffenden Kohlesorte.

Kohle	Volumen der Einwaage	max. ads. Menge CCl_4 d. Kohleeinwg.	pro cm^3 Kohle	Mittel
Carbotox	51,35 cm^3	14,24 g	0,278 g	0,280 g CCl_4
	50,25 „	14,20 „	0,282 „	
G. 1000	52,90 „	19.81 „	0,375 „	0,375 „ „
	53,00 „	18,77 „	0,374 „	
EKT IIa	54.60 „	15,29 „	0,279 „	0,278 „ „
	54,10 „	14.99 „	0,277 „	
Norit	54,80 „	18,59 „	0,339 „	0,340 „ „
	54,70 „	18,64 „	0,341 „	

Zusammenstellung der Aufnahmefähigkeiten pro ccm und der entsprechenden Schüttgewichte.

Kohle	Aufnahmefähigkeit pro cm^3	Schüttgewicht
G. 1000	0,375 g CCl_4	45,2
Norit	0,340 „ „	48,7
Carbotox	0,280 „ „	39,9
EKT IIa	0,278 „ „	32,7

G. 1000 zeigt das beste Sorptionsvermögen pro cm^3 Kohle. Es ist nicht zu erwarten, daß die Aktivität pro cm^3 dem Schüttgewicht proportional ist; denn trotz des hohen Schüttgewichtes von Norit enthält G. 1000 mehr aktive Substanz pro cm^3. Daß Norit die Kohlesorten Carbotox und EKT IIa in der Aktivität pro cm^3 überflügelt hat, im Gegensatz zur maximalen Aufnahmefähigkeit dieser Kohlesorten, liegt daran, daß das Mehr an aktiver Substanz pro cm^3 bei Carbotox und EKT IIa nicht das höhere Schüttgewicht von Norit wettmachen kann. Norit hat wohl die geringste Sorptionsleistung pro Gramm Kohle, aber die schlechtere Kohle ist auf kleinerem Raum zusammengedrängt, so daß es zu einer Überlagerung beider Einflüsse kommen muß. Auch bei Carbotox und EKT IIa sind die Leistungen pro cm^3 umgekehrt als die Leistung pro Gramm der betreffenden Kohle. Auch hier ist die hohe Dichte bei der hohen Sorptionsleistung pro cm^3 von Ausschlag gewesen.

V. Aktivitätsuntersuchungen an Knochenkohlen.

Vorversuche ergaben, daß verschiedene handelsübliche Knochenkohlen in unbehandeltem Zustande nur geringe Unterschiede in ihrem Sorptionsvermögen aufwiesen. Die für die späteren Versuche benützte Sorte ist im folgenden als Knochenkohle IV bezeichnet.

Sorptionsdaten der Kohle IV.

Knochenkohle	Einwaage	Max. aufg. Menge CCl_4	1 g Kohle ads. max. g CCl_4	Mittel
IV	39,4238 g 40,0347 „	3,3176 g 3,3911 „	0,0841 0,0846	0,0843 g CCl_4

Analyse der Knochenkohle IV.

a) Bestimmung der säureunlöslichen Mineralbestandteile und des Kohlenstoffs.

Die zur Analyse bestimmte Kohlemenge wurde fein gepulvert und in einem Trockenschrank bei 135° drei Stunden getrocknet. Es wurden ungefähr 3 Gramm Knochenkohle benötigt. Das eingewogene Material wurde in einem 200 ccm Becherglas mit 25 ccm conc. Salzsäure (spez. Gew. 1,124) vorsichtig versetzt. Um eine vollständige Zersetzung zu erreichen, wurde das Becherglas mit Inhalt ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Man verdünnte dann mit Wasser und ließ erkalten. Der säureunlösliche Rückstand wurde durch ein bei 135° getrocknetes und gewogenes Filter filtriert. Der Rückstand wurde mit heißem Wasser gut ausgewaschen und bei 135° getrocknet. Das Gewicht des Rückstandes gibt den Gehalt der eingewogenen Kohlenmenge an Kohlenstoff und säureunlöslichen Bestandteilen an2).

2) Tsch. Z. Zuckerindustrie 53. 17. 1928.

Das Filter samt Inhalt wurde in einem Tiegel verascht und eine Stunde stark geglüht. Der Rückstand wurde gewogen. Er gibt den Gehalt der Knochenkohleneinwaage an säureunlöslicher Substanz an. Durch Subtraktion dieses Wertes vom Gewicht des Mineral-Rückstandes unter a) erhält man den Gehalt an Kohlenstoff.

b) Bestimmung des Carbonatgehaltes der Knochenkohle.

Diese Bestimmung wurde nach der Arbeitsmethode von Fresenius-Classen ausgeführt[3]. In einem kleinen Kolben wurde eine bei 135° getrocknete Menge Kohle eingewogen. Vom zweiten Calciumchlorid-Rohr ab wurde ein kohlendioxydfreier Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Hiernach wurden hinter dem zweiten Calciumchlorid-Rohr zwei Natronkalk-U-Rohre angebracht und mit einem Calciumchlorid-Rohr die Apparatur abgeschlossen. Nachdem ungefähr 100 ccm Salzsäure aus einem Tropftrichter in den Kolben hinzugegeben worden waren, wurde noch eine viertel Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde wieder ein kohlendioxydfreier Luftstrom durch die Apparatur gesaugt. Das bei der Reaktion gebildete Kohlendioxyd wurde in den Natronkalkröhrchen gebunden. Die Gewichtszunahme der beiden Natronkalkröhrchen und des dahinter geschalteten Chlorcalcium-Rohres ergaben die Menge des entwickelten Kohlendioxyds.

c) Bestimmung des Calciumphosphatgehalts.

Diese Bestimmung wurde nach einer Arbeitsmethode des Landwirtschaftlichen Versuchswesens, Wien[4], durchgeführt.

Ungefähr 10 g bei 135° getrocknete Knochenkohle wurden zur Analyse verwandt. Diese eingewogene Kohlenmenge wurde in einer Porzellanschale so lange stark erhitzt, bis die Masse hellgrau geworden war. Diese Asche wurde quantitativ in einen 500 ccm Meßkolben gebracht, mit 50 ccm conc. Schwefelsäure und 5 ccm Salpetersäure versetzt und das Ganze auf dem Wasserbad eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wurde bis zur Marke aufgefüllt und durch ein trockenes Filter filtriert.

50 ccm dieses Filtrates wurden in ein 250 ccm Becherglas gegeben und mit 100 ccm Citratlösung und mit 50 ccm Magnesiamixtur versetzt. Der Niederschlag wurde durch einen Goochtiegel abfiltriert und zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser und dann mit reinem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Phosphatreaktion mehr zeigte. Dieser Phosphatniederschlag wurde zu Pyrophosphat geglüht und gewogen.

d) Wasserbestimmung.

In einem flachen Wägegläschen wurden ungefähr 10 g feinstgepulverte Knochenkohle eingewogen und drei Stunden auf 135° erhitzt. Der Gewichtsverlust entsprach der bei 135° ausgetriebenen Wassermenge.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des säureunlöslichen Teiles der Mineralsubstanz der Knochenkohle.

Einwaage	Rückstand bei der Säurebehandl.	Rückstand bei der Veraschung	Kohlenstoff	%	Säureunlösl. Teil	%
2,6032 g	0,2668 g	0,0048 g	0,2620 g	10,06	0,0048 g	0,184
4,4553 „	0,4375 „	0,0076 „	0,4299 „	9,65	0,0076 „	0,171

3) Frensenius-Classen Ch.K. 1925. 608.

4) Z.Landw.V. Oest. 19. 57. 1916.

Calciumcarbonat-Bestimmung.

Knochenkohleeinwaage	Gewichtszunahme des Natronkalks	Calciumcarbonat
5,3625 g	0,1750 g	7,42%
5,2345 „	0,1700 „	7,40%

Calciumphosphat-Bestimmung.

Knochenkohleeinwaage	Magnesiumpyrophosphat	% Calciumphosphat
11,2172 g	0,6490 g	80,6
	0,6436 „	79,9

Wasser-Bestimmung.

Knochenkohleeinwaage	Gewichtsverlust	% Wasser
9,1379 g	0,1600 g	1.75

Analyse der Knochenkohle IV.

Calciumphosphat	80,35%
Kohlenstoff	9,85%
Säureunlösl. Best.Teile	0,18%
Calciumcarbonat	7,41%
Summe	97,79%.

Der Kohlenstoffgehalt war demnach ziemlich gering.

Durch die Kenntnis der Zusammensetzung der Knochenkohle konnte der Gehalt der für die Sorptionsmessungen verwandten Menge Knochenkohle an reinem Kohlenstoff und daraus dann die Tetrachlorkohlenstoff-Aufnahme eines Gramms dieses Kohlenstoffs berechnet werden.

Einwaage d. Knochenkohle	% Kohlenstoffgehalt	Kohlenstoffgehalt der Einwaage	Max. aufg. Menge CCl_4	Max. aufg. Menge CCl_4 pro g Kohlenstoff	Volumen der Einwaage	Aufnahme pro ccm
39,4238 g	9,85	3.88 g	3,3176 g	0,856 g	55 cm	0,098 g CCl_4
40,0347 „		3,94 „	3,3911 „	0,860 „	53 „	0,102 „ „

1 g dieses Kohlenstoffs sorbierte also 0,858 g Tetrachlorkohlenstoff, 1 g Kohlenstoff der Noritkohle dagegen nur 0,753 g Tetrachlorkohlenstoff. Es werden also 14,0% mehr Tetrachlorkohlenstoff von einem Gramm Kohlenstoff der Knochenkohle IV sorbiert als von einem Gramm Kohlenstoff der Noritkohle. Ferner liegt dieser Wert nur um 0,5% unterhalb des Sorptionswertes der in Bezug auf maximaler Aufnahmefähigkeit besten Kohle, der EKT IIa.

VI. Entfernung der Mineralsubstanz aus Knochenkohle.

In einem 3 l Erlenmeyerkolben wurden 1000 ccm Knochenkohle mit 2 l conc. Salzsäure (sp.Gew. 1,124) versetzt. Die Reaktion war wegen der Kohlen-

dioxyd-Entwicklung sehr stürmisch. Sobald die Reaktion schwächer wurde, wurde die ganze Reaktionsmasse auf einem Büchnertrichter mit heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Dann wurde die Kohle in den Erlenmeyerkolben zurückgegeben und nochmals mit 2 l conc. Salzsäure versetzt und eine halbe Stunde zum schwachen Sieden erhitzt. Die Kohle wurde wieder auf dem Büchnertrichter ausgewaschen und dann mit zwei Liter conc. Salzsäure zwei Stunden auf Siedetemperatur erhitzt. Danach wurde die Kohle mit 10 l heißem Wasser gründlich ausgewaschen. Die so vorgereinigte Kohle wurde in den Kolben zurückgegeben und immer wieder mit frischem, heißem Wasser solange ausgekocht, bis sich im Waschwasser keine Calcium-Ionen mehr nachweisen ließen. Das Waschwasser zeigte dann aber noch immer saure Reaktion. Nach Untersuchungen von G. C. Schmidt[5]) ist durch einfaches weiteres Auswaschen mit Wasser die Kohle von der noch sorbierten Menge Salzsäure nur schwierig zu befreien. Um die Kohle neutral zu machen, wurde eine Methode angewandt, die Miller[6]) und Honig[7]) beschrieben haben. Diese neutralisieren die in der Kohle sorbierte Salzsäure mittels Natriumcarbonat. Das gebildete Natriumsalz wird nicht so stark sorbiert, wie die freie Säure, so daß sich das Salz leichter auswaschen läßt. Die wässrige Kohleaufschwämmung wurde solange mit einer $^1/_{10}$ n Natriumcarbonatlösung behandelt, bis die folgend beschriebene Reaktion negativ ausfiel. Zur Probe entnimmt man 10 ccm der Kohleaufschwemmung und kocht eine viertel Stunde. Nach dem Abkühlen und Klären gibt man zu der klaren, abgegossenen Lösung einen Tropfen Methylrot.

Nachdem die Lösung neutral reagierte, wurde das vorhandene Neutralsalz durch fünfmaliges Aufkochen mit je 2 l Wasser entfernt und zwar wurde jedesmal eine halbe Stunde erwärmt. Die so behandelte Kohle wurde dann bei 120° getrocknet. Von dieser Kohle wurde die Aufnahmefähigkeit von CCl_4 und die Porosität bestimmt.

Schüttgewicht der HCl-Kohle I.

Einwaage	Volumen	Schüttgewicht	Mittel
14,1500 g	100 cm^3	14,15	14,40
14,6422 „	100 „	14,64	

Aschegehalt der HCl-Kohle I.

Einwaage	Asche	Asche	Mittel
3,2146 g	0,0730 g	2,27 %	2,55 %
3,5207 „	0,0995 „	2,83 %	

Sorptionsmessung der HCl-Kohle I.

Einwaage	Max. aufg. Menge CCl_4	CCl_4 Aufn. pro g aschehaltiger Kohle	aschefreie Einwaage	CCl_4 Aufn. pro g aschefreie Kohle
8,1963 g	5,4199 g	0,662 g	7,988 g	0,679 g
7,9758 „	5,3934 „	0,676 „	7,773 „	0,694 „

5) G. C. Schmidt, Z. phy. Ch. 74. 689. 1910.
6) E. J. Miller, J. physical. Chem. 30. 1031. 1926.
7) P. Honig, Kolloid Beih. 22. 345. 1926.

Durch Vergleich des experimentell gefundenen Wertes für die sorbierte Menge Tetrachlorkohlenstoff pro Gramm Kohlenstoff von 0,686 und den zu erwartenden von 0,858 ersieht man, daß durch diese Behandlung der Knochenkohle der darin enthaltene Kohlenstoff seine ursprüngliche Aktivität nicht ganz behält. Der gefundene Wert liegt 20% unterhalb des errechneten. Dieser Aktivitätsverlust ist, wie noch gezeigt werden wird, durch die Behandlung der Knochenkohle bedingt. Immerhin ist aber der Beweis erbracht, daß der Kohlenstoff an sich in der Knochenkohle in einer hochaktiven Form, wie in den bekannten Aktivkohlen, vorliegt.

Da die Korngröße im wesentlichen erhalten geblieben ist, ergibt sich für den Bau der Knochenkohle das folgende Bild. Die Kohle liegt in der Knochenkohle zum Teil in feinsten, sorptionsfähigen Kapillaren vor, die frei von Mineralsubstanz sind. Diese einzelnen dichteren Kohlenstoffzentren sind durch Kohlenstoffbrücken miteinander verbunden, die als Ganzes ein grobporiges Gewebe liefern, in welchem die Mineralsubstanz eingelagert ist. Die anfallende Kohle muß demnach sehr voluminös sein, wie auch aus dem kleinen Schüttgewicht zu erkennen ist.

Die Porosität der Aktivkohlezentren dagegen muß von der Größe der der üblichen Aktivkohlen sein. Diese Anschauung wird durch Bestimmung der Porosität der Noritkohle und der eben erhaltenen, und als HCl-Kohle I bezeichneten, gestützt.

VII. Bestimmung der Porosität von Aktivkohlen.

Durch Bestimmung des wahren und scheinbaren spezifischen Gewichtes ergibt sich das prozentuale Porenvolumen eines Kubikzentimeters des Sorbens nach der Gleichung: $P = \frac{100\ (d-s)}{d}$.

Unter dem wahren spezifischen Gewicht d einer aktiven Kohle versteht man das Gewicht eines Kubikzentimeters der nichtporösen, festen Kohle. Unter dem scheinbaren spezifischen Gewicht s einer aktiven Kohle versteht man das Gewicht eines Kubikzentimeters dieser Kohle.

Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes.

Die Bestimmung ist im Prinzip bekannt, man bestimmt das Gewicht der Kohlenmenge und dann nach der Verdrängungsmethode das Volumen dieser Kohlenmenge. Daraus ergibt sich dann das wahre spezifische Gewicht. Es ist bei dieser Bestimmung nicht gleich, welche Verdrängungsflüssigkeit angewandt wird. H. E. Cude und G. A. Hulett[8]) und B. Gustaver[9]) weisen auf die Abhängigkeit der Werte, die man für das wahre spezifische Gewicht findet, von der Verdrängungsflüssigkeit hin. Diese Forscher nehmen an, daß diejenige Flüssigkeit den genauesten Wert für das spezifische Gewicht ergibt, die am weitesten in die Kapillaren eindringen kann. Eine andere Fehlerquelle gibt W. D. Harkins und D. T. Ewing[10]) an. Diese Forscher nehmen eine Verdichtung der Flüssigkeit auf der Oberfläche an, sodaß die Verdrängungsflüssigkeit durch diese Komprimierung eine höhere Dichte hat, als die, die in der Rechnung eingesetzt wird. Dieser Fehler läßt

8) H. E. Cude und G. H. Hulett, J. Am. chem. Soc. 42. 359. 1920.
9) B. Gustaver, Kolloid Beih. 15. 185. 1922.
10) W. D. Harkins und D. T. Ewing, J. Am. Chem. Soc. 43. 1787. 1921.

sich aber praktisch ausschalten, wenn man bei der Messung viel Verdrängungsflüssigkeit im Verhältnis zur sorbierten Menge verwendet. P. Honig[11]) hat eine Tabelle zusammengestellt, die die Abhängigkeit des wahren spezifischen Gewichtes von der Verdrängungsflüssigkeit zusammenstellt.

Kohle	Wasser	Aether	Benzol	Petrolaether
Blutkohle	1,652	1,864	1,857	1,874
Karboraffin	1,661	1,790	1,844	1,882
Kiefernholzkohle	1,426	1,478	1,45	1,51
Norit	1,712	1,865	1,882	1,873
Supranorit	1,752	2,109	2,012	2,138

Von diesen vier Verdrängungsflüssigkeiten wurde für die folgenden Messungen das Benzol gewählt.

Die Bestimmung des wahren spez. Gew. mit einem gewöhnlichen Pyknometer unter Verwendung von Benzol erwies sich als undurchführbar. Exakte und gut reproduzierbare Werte wurden dagegen bei Verwendung einer von H. Herbst[12]) angewandten Versuchsanordnung erhalten.

Für die Bestimmung des wahren spez. Gewichtes mußte der Apparat mit einem Fassungsvermögen von ungefähr 40 ccm Benzol hergestellt werden, um die Forderung von Harkins und Ewing zu berücksichtigen.

Ausführung der Bestimmung des spez. Gewichts.

Der Kolben A[13]) wird auf 15 mm Hg evakuiert und gewogen. Dann bringt man ungefähr 2 g der feinstgepulverten Kohle in den Kolben A und evakuiert ebenfalls auf 15 mm. Das Kölbchen A wird dann in einem Glycerinband auf 180° erwärmt, das ausgetriebene Wasser wird in einem, zwischen Kölbchen und Wasserstrahlpumpe eingeschalteten Calciumchlorid-Rohr aufgefangen. Wenn der Druck dann eine halbe Stunde konstant 15 mm bleibt, entfernt man das Glycerinbad und läßt unter Aufrechterhaltung von 15 mm Druck abkühlen. Es wird dann das Gewicht des Kölbchens mit der wasser- und gasfreien Kohlenmenge bestimmt. Nachdem so die Einwaage bestimmt worden ist, läßt man aus dem Vorratsgefäß in das Vakuum Benzol einfließen. Durch Eintauchen des Kolbens in warmes Wasser kann ein Gefrieren des Benzols vermieden werden. Nachdem der Kolben zur Hälfte mit Benzol gefüllt ist, schließt man Hahn C und schließt bei Hahn I die Wasserstrahlpumpe an und läßt bei Zimmertemperatur das Benzol bis auf einige Kubikzentimeter verdampfen. Die Kapillaren sind nun mit Benzol gefüllt. Man hebt dann das Vakuum durch Einfließenlassen von Benzol vollends auf. Der Kolben ist dann ganz mit Benzol gefüllt, außerdem befindet sich noch etwas Benzol in dem Vorratsgefäß. Bei geöffnetem Hahn C läßt man zum Temperaturausgleich eine halbe Stunde im Waagenraum stehen. Jetzt wird der Hahn C geschlossen, das Benzol aus dem Vorratsgefäß abgegossen und mittels eines Luftstromes das noch anhaftende Benzol vollkommen entfernt. Dann wird das Gewicht bestimmt. Von diesem Gewicht wird die Einwaage abgezogen, und man erhält das Gewicht des Benzols. Subtrahiert man diese Benzolmenge von der Gesamtmenge Benzol, die der Kolben bei der Versuchstemperatur faßt, so erhält man das Gewicht der von der festen Kohle ver-

11) P. Honig. Kolloid Beih. 22. 345. 1926.
12) H. Herbst, Ch.Ztg. 50. 49. 1926.
13) Zeichnung siehe Ch.Ztg. 50. 49. 1926.

drängten Benzolmenge, diese durch das spez. Gewicht des Benzols dividiert, ergibt das Volumen der von der festen Kohle verdrängten Benzolmenge, d. h. also das Volumen der festen Kohle selber. Die Division der Einwaage durch dieses Volumen ergibt das wahre spez. Gewicht der zur Untersuchung angewandten Kohle. Nach Untersuchungen von Chany, Ray und St. John[14]) nimmt mit steigender Aktivität das wahre spez. Gewicht zu und nähert sich nach O. Ruff und H. Backe[15]) dem des Graphits. Inaktive Holzkohlen haben ein wahres spez. Gewicht von 1,32 bis 1,52, aktive Kohlen dagegen haben ein wahres spez. Gewicht von 1,98 bis 2,14.

Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes von „Norit".

Benzolfüll. d. Kolben A	Kohleeinwaage	Gew. d. Ads. u. Benzol	Gew.d.verdr. Benzols	wahr. spez. Gewicht	Mittel
37,1961 g	1,4252 g	38,0041 g	0,6172 g	2,03	2,13
37,1715 „	3,0955 „	38,4469 „	0,5926 „	2,24	

Bestimmung des wahren spezifischen Gewichtes der HCl-Kohle I.

Benzolfüll. d. Kolben A	Kohleeinwaage	Gew. d. Ads. u. Benzol	Gew.d.verdr. Benzols	wahr. spez. Gewicht	Mittel
37,1715 g	2,0343 g	38,2372 g	0,968 g	1,85	1,83
37,1715 „	2,0640 „	38,2329 „	1,0026 „	1,82	

Wie richtig es ist, die HCl-Kohle vor dem Versuch zu entwässern, zeigen die beiden folgenden Versuche, bei denen die Einwaage nicht entwässert worden ist.

Benzolfüll. d. Kolben A	Kohleeinwaage	Gew. d. Ads. u. Benzol	Gew.d.verdr. Benzols	wahr. spez. Gewicht	Mittel
36,7257 g	2,2039 g	37,8083 g	1,1213 g	1,73	1,73
36,7152 „	1,5005 „	37,4532 „	0,7625 „	1,73	

Diese spezifischen Gewichte beziehen sich auf ein Gemisch von Kohlenstoff und Asche, und diese besteht zur Hauptsache aus Kieselsäure. Da die Norit-Kohle einen verhältnismäßig hohen Aschegehalt hat und da das spezifische Gewicht der kieselsäurehaltigen Asche größer sein wird als das des Kohlenstoffs, so wird mit einem niedrigeren Wert des spezifischen Gewichtes des Kohlenstoffs in der Norit-Kohle zu rechnen sein. Das spezifische Gewicht eines aus zwei Komponenten bestehenden Gemisches ergibt die Gleichung:

$$y = \frac{\text{sp. Gew. Kohle} \times X}{100} + \frac{\text{sp. Gew. Asche} \times (100 - X)}{100}$$

y bedeutet das spez. Gewicht von Kohlenstoff und Asche, x bedeutet der prozentuale Kohlenstoffgehalt. Das spez. Gewicht der Kohlenstoffs ergibt sich daraus zu:

14) Chany, Ray und St. John, Ind. eng. Chem. 15. 1244. 1923.
15) Ruff und H. Backe, Koll. Ztr. 38. 58. 1926.

$$\text{sp. Gew. K.} = \left[y - \frac{\text{sp. Gew. A } (100 - x)}{100} \right] \frac{100}{x}$$

Bestimmung des spez. Gewichtes der Asche.

Diese Bestimmung wurde nach der gewöhnlichen Pyknometermethode ausgeführt.

Gew. d. H_2O d. Pyknometerfüllg.	Einwaage	Gew. d. H_2O + Ads.	Gew. d. verdr. Wassers	spez. Gew. der Asche
31,4462	0,2430 g	31,6080 g	0,0812 g	2,98

Bei dem zweiten Versuch wurde Benzol als Verdrängungsflüssigkeit benutzt, denn es konnte möglich sein, daß die Kieselsäure in aktiver Form vorliegt. Stimmen die beiden Werte überein so ist diese Annahme unbegründet.

Gew. d. Benzols d. Pyknometer-füllung	Einwaage	Gew. d. Ads. + Benzol	Gew. d. verdr. Benzols	spez. Gew. der Asche
5,1830 g	0,0977 g	5,2513 g	0,0294 g	2,92

Der Mittelwert beträgt 2,95. Da die beiden spez. Gewichte bis auf 3% gleich sind, liegt die Kieselsäure-Asche nicht in Gelform vor.

Berechnung des wahren spez. Gew. der aschenfreien Aktivkohle.

$$\text{sp.Gew. Norit - Kohle} = \left[2{,}13 - \frac{2{,}95\,(100 - 92{,}35)}{100} \right] \frac{100}{92{,}35} = 2{,}06 \text{ für Norit}$$

$$\text{sp. Gew. HCl - Kohle} = \left[1{,}83 - \frac{2.95\,(100 - 97{,}45)}{100} \right] \frac{100}{97{,}45} = 1{,}81 \text{ für HCl-Kohle}$$

Nach Chany, Ray und St. John soll eine Kohle mit hohem wahren spez. Gew. auch eine große Aktivität besitzen. Dies konnte durch die beiden eben bestimmten spez. Gewichte bestätigt werden. Um die Porosität der Kohle zu errechnen, mußte noch das scheinbare spez. Gew. der beiden Kohlensorten bestimmt werden.

Bestimmung des scheinbaren spez. Gewichtes.

Das scheinbare spez. Gewicht gibt an, wieviel Gramm ein Kubikzentimeter Sorbens einschließlich der Kapillaren wiegt. Um nach der Verdrängungsmethode dieses spez. Gew. zu bestimmen, muß eine Flüssigkeit gewählt werden, die in alle größeren Poren eindringt, nicht aber in die Kapillaren. Diese Forderung scheint das Quecksilber zu erfüllen. Es ist, wie ja allgemein bekannt ist, befähigt, in die feinsten Poren einzudringen, es ist bei seiner Viscosität aber nicht in der Lage, in die Sorptionskapillaren einzudringen, da diese nach E. Hückel[16] von der Größenordnung $6 \cdot 10^{-7}$ cm sind. Nach den Arbeiten von H. Herbst[17] und Chany, Ray und St. John[18] ergeben sich für Aktivkohlen Grenzwerte für das schein-

16) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation S. 77.
17) H. Herbst, Diss. Berlin 1920.
18) Chany, Ray und St. John, Ind. eng. Chim. 15. 1244. 1923.

bare spez. Gewicht, die nicht über- oder unterschritten werden dürfen. H. Herbst findet, daß die Sorptionsgeschwindigkeit von der scheinbaren Dichte abhängig ist, und zwar soll diese für eine Aktivkohle für Gasmaskenfüllung nicht über 0,7 hinausgehen. Die untere Grenze ist nach Chany, Ray und St. John bei 0,4 gesetzt. Diese Forscher haben aus ihren Versuchsergebnissen erkannt, daß die maximale Sorptionsleistung einem bestimmten scheinbaren spez. Gewicht entsprach, da eine Verkleinerung des scheinbaren spez. Gewichtes nicht mehr mit einer Steigerung der Sorptionsleistung verbunden war, weil bei weiterer Erhöhung des Kapillarvolumens ein Abbau von aktivem Kohlenstoff eintrat.

Zur Bestimmung des scheinb. sp. Gew. wurde dieselbe Apparatur wie bei der Bestimmung des wahren sp. Gew. benutzt, nur war diese wesentlich kleiner; der Kolben A faßte nur 5 ccm. Der Kolben wurde zur Hälfte mit der zu untersuchenden gekörnten Kohle gefüllt. Nachdem die Kohle getrocknet worden war, wurde die Einwaage bestimmt. Dann wurde aus dem Vorratsgefäß in den Kolben Quecksilber gegeben. Durch kurzes öfteres Evakuieren wurde erreicht, daß die ganze Luft aus den Poren entfernt und diese mit Quecksilber angefüllt wurden. Nach dem Temperaturausgleich und dem Entfernen des überschüssigen Quecksilbers aus dem Vorratskölbchen wurde gewogen.

Scheinbares spez. Gewicht von „Norit".

Hg-Füllung d. Kolben A	Einwaage	Gew. d. Hg + Ads.	Gew.d.verdr. Hg-Menge	scheinb. sp. Gew.	Mittel
80,1160 g	2,3997 g	46,5524 g	35,9633	0,904	
80,1160 „	1,6153 „	55,7247 „	24,3913	0,899	0,906
80,1160 „	1,0528 „	65,6062 „	15,5626	0,916	

Scheinbares spez. Gewicht der HCl-Kohle I.

Hg-Füllung d. Kolben A	Einwaage	Gew. d. Hg + Ads.	Gew.d.verdr. Hg-Menge	scheinb. sp. Gew.	Mittel
80,1302 g	0,4571 g	72.2800 g	8,3073	0,746	
80,1302 „	0,5059 „	71,5124 „	9,1237	0,752	0,752
80,1302 „	0,5059 „	71,5784 „	9,0577	0,757	

Porosität der Aktivkohle „Norit".

$$p = \frac{100\ (2{,}06 - 0{,}906)}{2{,}06} = 55{,}9\ \%$$

Porosität der HCl-Kohle I.

$$p = \frac{100\ (1{.}80 - 0{,}752)}{1{,}80} = 58{,}3\ \%$$

Da nach Chany und Mitarbeiter[19]) das kritische spez. Gew. bei 0,4 liegt, und diese Forscher die kritische Porosität zu 66% angeben, so ist zu schließen, daß durch einen Aktivierungsvorgang die Aktivität der HCl-Kohle sich steigern lassen muß.

19) Chany, Ind. engl. Chim. 15. 1244. 1923.

Weitere Versuche zeigten, daß auch die Bedingungen, unter denen die Knochenkohle technisch dargestellt ist, von Einfluß auf die Aktivität, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, sind. Eine besonders hohe Aktivität, bezogen auf den Kohlenstoffgehalt, weist die im folgenden als „Knochenkohle VII" bezeichnete Kohle auf. Von dieser seien genaue Einzeldaten mitgeteilt.

Analyse der Knochenkohle VII.

1. Kohlenstoffbestimmung und die des säureunlöslichen Teils der Mineralsubstanz.

Knochenkohle-einwaage	Rückstand bei der Säure-behandlung	Rückstand bei der Ver-aschung	Kohlenstoff	%	Säure-unlös. Teil	%
9,8558 g	0,9405 g	0,0068 g	0,9337 g	9,47	0,0068 g	0,69
9,8508 „	0,9550 „	0,0078 „	0,9472 „	9,61	0,0078 „	0,79

2. Calciumcarbonatbestimmung.

Knochenkohleeinwaage	Gewichtszunahme des des Natronkalks	% Calciumcarbonat
3,4319 g	0,1229 g	8,14
4,6115 „	0,1508 „	7,42

3. Calciumphosphatbestimmung.

Knochenkohleeinwaage	Magnesiumpyrophosphat	% Calciumphosphat
7,8399 g	0,4441 g	78,99
8,2292 „	0,4675 „	79,21

4. Wasserbestimmung.

Knochenkohleeinwaage	Gewichtsabnahme	% Wasser
9,4624 g	0,1852 g	1,96
9,6130 „	0,2012 „	2,08

Analyse der Knochenkohle VII.

Calciumphosphat	79,10%
Calciumcarbonat	7,78%
Kohlenstoff	9,54%
Säureunlösl. Subst.	0,74%
	97,16%

Man erkennt, daß die Zusammensetzung der Knochenkohlen IV und VII sehr übereinstimmt. Auch Knochenkohlenanalysen, wie sie in technischen Nachschlagwerken zu finden sind, decken sich mit diesen Analysen.

Sorptionsmessung der Knochenkohle VII.

Einwaage	max. ads. Menge CCl_4	pro g Kohle ads. Menge CCl_4	Mittel
20,6872 g	1,7959 g	0,0866 g	
20,4151 „	1,8350 „	0,0896 „	0,0871
21,8424 „	1,8778 „	0,0857 „	
19,8467 „	1,7161 „	0,0864 „	

Aus der Zusammensetzung der Knochenkohle VII ergibt sich die Aufnahmefähigkeit eines Gramms des Kohlenstoffs der Knochenkohle VII zu 0,913 g Tetrachlorkohlenstoff. Die Aufnahmefähigkeit liegt also um 6,2% höher als die des Kohlenstoffs in der Knochenkohle IV und um 5,9 % höher als bei der von mir untersuchten Aktivkohle mit der größten maximalen Aufnahmefähigkeit, nämlich der EKT IIa.

Es wurde versucht, die Aktivität des Kohlenstoffs durch besonders milde Entfernung der Mineralsubstanz möglichst zu erhalten.

VIII. Beeinflussung der Aktivität des Kohlenstoffs der Knochenkohle durch Säurebehandlung.

Bei diesen Untersuchungen wurden solche Lösungsmittel angewandt, die lösliche Calciumsalze bilden.

Es wurde in den ersten vier Ansätzen untersucht, ob die theoretisch berechnete Menge Salzsäure die gesamte vorhandene Mineralsubstanz zu lösen vermag. Die Salzsäure wurde in vier verschiedenen Konzentrationen angewandt. Alle Ansätze wurden mit 600 g Knochenkohle ausgeführt. Diese Menge enthielt 46,68 g Calciumcarbonat und 474,66 Calciumphosphat.

Für die Auflösung des Calciumcarbonats wurden 34 g HCl und für die Auflösung des Calciumphosphats 334 g HCl benötigt. Das Calciumphosphat wurde als Phosphorsäure gelöst. Es müßten für die Lösung der Mineralstoffe von 600 g Knochenkohle also 368,5 g HCl angewandt werden. Da bei einem technischen Produkt keine konstante Zusammensetzung zu erwarten war, wurden für jeden Lösungsversuch 2% mehr, also 376 g HCl, verwandt.

Ansatz I.

600 g Knochenkohle VII wurden mit rauchender Salzsäure (spez. Gewicht 1,19 = 37% HCl) bei Zimmertemperatur behandelt. Die dabei auftretende Reaktionswärme wurde durch Kühlung gemindert. Es wurden nach den obigen Angaben 1016 ccm dieser rauchenden Salzsäure benötigt. Die Salzsäure wurde bei allen Ansätzen in einen Guß zu der Kohle gegeben. Ließ die Reaktion nach, so wurde im Wasserbad bei 80 Grad eine Stunde erhitzt. Die Kohle wurde, wie beschrieben, weiter behandelt.

Ansatz II.

Dieselbe Menge Knochenkohle VII wurde mit conc. Salzsäure (sp. Gew. 1,124 = 25%) nach Ansatz I behandelt. Es wurden von dieser Säure 1504 ccm Salzsäure verwandt.

Ansatz III.

Conc. Salzsäure wurden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Für den Ansatz wurden 3008 ccm dieser Salzsäure zur Lösung der Mineralstoffe benötigt.

Ansatz IV.

Für diesen Ansatz wurde Salzsäure (sp. Gew. = 1,124) auf das vierfache verdünnt. Es wurden 6016 ccm Säure verwandt.

Die Reaktionen I und II waren von erheblicher Heftigkeit. Die Reaktionsmasse war zu einem dichten Brei verklebt. Die bei diesen vier Ansätzen anfallenden Kohlen und auch die der folgenden Versuche wurden nach folgenden Gesichtspunkten untersucht.

1) Ausbeute an körniger aschefreier Kohle mit 1 mm Korndurchmesser als unterste Grenze. 600 g Knochenkohle müßten 57,24 g aschenfreie Aktivkohle liefern.

2) Schüttgewicht der Kohlen von der Korngröße 1 bis 2 mm.

3) Aschegehalt.

4) Sorptionsfähigkeit pro Gramm und pro Kubikzentimeter.

Schüttgewichte der Ansätze I—IV.

Ansatz	Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
I	13,628 g	86 cm^3	15,8
II	35,378 „	157 „	22,5
III	85,812 „	218 „	39,8
IV	111,122 „	210 „	52,9

Aschebestimmungen der HCl-Kohlen der Ansätze I—IV.

HCl-Kohle des Ansatzes	Einwaage	Asche	% Asche	Mittelwert
I	1,0459 g	0,1046 g	10,0	9,4 %
	1,3988 „	0,1254 „	8,9	
II	2,0439 „	0,4740 „	23,2	27,2 %
	2,7637 „	0,8631 „	31,2	
III	3,4496 „	1,6816 „	48,8	47,3 %
	3,6017 „	1,6497 „	45,8	
IV	4,7998 „	3,0216 „	63,0	64,7 %
	5,1741 „	3,4526 „	66,5	

Sorptionsmessungen der HCl-Kohlen des Ansatzes I—IV.

Ansatz	Einwaage	aufg. Menge CCl_4	pro g Kohle aufg. Menge CCl_4	Vol. der Einwaage	pro cm^3 Kohle ads. Menge CCl_4	pro Gramm aschefreier Kohle aufg. Menge CCl_4
I	5,3546 g	3,3856 „	0,645 g	33,8 cm^3	0,099 g	0,698 g
	5,2986 „	3,2592 „	0,616 „	33,4 „	0,097 „	0,680 „
II	7,6537 „	3,3362 „	0,436 „	34,0 „	0,098 „	0,602 „
	7,6210 „	3,7260 „	0,489 „	34,0 „	0,109 „	0,670 „
III	13,7326 „	4,2102 „	0,308 „	34,5 „	0,122 „	0,64 „
	13,9735 „	3,6013 „	0,258 „	35,0 „	0,103 „	0,54 „
IV	16,2707 „	2,9616 „	0,184 „	31,8 „	0,093 „	0,57 „
	15,8536 „	3,0344 „	0,189 „	30,0 „	0,101 „	0,59 „

Aus den Aschegehalten der angefallenen HCl-Kohlen konnte ersehen werden, daß die Lösungskraft der Säure mit der Verdünnung abnahm, und zwar wurden die folgenden Mineralmengen, in Gewichtsprozenten ausgedrückt, gelöst, unter der Annahme, daß 543 g Mineralsubstanz in der angewandten Knochenkohlemenge enthalten waren.

Ansatz I 99,5%
„ II 97,9%
„ III 89,7%
„ IV 78,6%

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Ansatz	Ausbeute	Auflösg. der Mineralstoffe	Asche	Schüttgewicht	Aufnahme von CCl_4 pro g aschenfreier Kohle	Aufnahme von CCl_4 pro cm^3 Kohle
I	25,6 %	99,5 %	9,4 %	15,8	0,689 g	0,098 g
II	53,3 %	97,9 %	27,2 %	27,4	0,636 „	0,103 „
III	ca. 100 %	87,7 %	47,3 %	42.7	0,59 „	0,112 „
IV	„ 100 %	78,6 %	64,7 %	52,9	0,58 „	0,097 „

Diese Zusammenstellung läßt folgendes erkennen. Die Kohleausbeute wächst mit wachsender Verdünnung der Salzsäure, in gleicher Richtung nimmt der Aschengehalt der Kohle zu, und in derselben Reihenfolge nimmt die Aufnahmefähigkeit pro Gramm aschefreier Kohle ab. Man sollte hingegen annehmen, daß mit steigendem Aschegehalt sich die Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffs sich der der Knochenkohle nähert. Daraus, daß dies nicht der Fall ist, ergibt sich, daß die Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffs durch die Behandlung mit verdünnter Salzsäure herabgesetzt wird. Würde nun eine weitere Verdünnung der Säure eine immer schlechtere Kohle liefern, so müßte die niedrigste Sorptionsleistung der behandelten Knochenkohle sich dann ergeben, wenn die Knochenkohle nur mit reinem Wasser behandelt wird.

Es wurden also 600 g Knochenkohle mit reinem Wasser in der gleichen Weise, wie mit Salzsäure behandelt.

Schüttgewicht der Kohle des Ansatzes V.

Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
46,060	65 cm^3	70,09

Sorptionsmessungen der Kohle des Ansatzes V.

Einwaage	max. aufg. Menge CCl_4	von 1 g Kohle max. aufg. Menge CCl_4	von 1 g aschefreier Kohle max. aufg. Menge CCl_4
21,5011 g	1,6561 g	0,0790 g	0,808 g

Dies Ergebnis zeigt, daß die Aktivität der Knochenkohle bei der Behandlung mit Wasser zwar abnimmt, aber nicht in einem solchen Maße, wie beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure. Die Abnahme der Aktivität bei der Säurebehandlung erklärt sich wohl folgendermaßen.

Obwohl bei jedem der vier Ansätze immer die gleiche Gewichtsmenge Salzsäure angewandt wurde, trat eine verschieden starke Auflösung der Mineralstoffe ein. Es wurde umsomehr von dem anorganischen Material gelöst, je stärker die Säure war. Da bei den Ansätzen I und II durch die starke Kohlendioxydentwicklung die Kohlekörner in der Lösung stark aufgewirbelt wurden, wurde das gelöste anorganische Material gleich aus den Kohleporen entfernt, und durch die starke Reaktionswärme blieben die Mineralstoffe in Lösung.

Erst als sich der Kolbeninhalt auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte, schied sich das vorher gelöste Material aus. Die Lösung der Mineralsubstanz war aber dann schon beendet. Da bei den Ansätzen III und IV die Reaktion sehr mäßig war, trat keine nennenswerte Bewegung der Kohleteilchen ein; auch war die Reaktionswärme sehr mäßig, sodaß das bei der erhöhten Lösungstemperatur gelöste Material aus der sich abkühlenden Lösung ausfiel. Dadurch wurde ein weiteres Auflösen von Mineralsubstanz verhindert, sodaß von der gleichen Gewichtsmenge Säure prozentual weniger Mineralsubstanz gelöst wurde, und zwar trat diese Ausfällung in den Kohleporen ein. Weitere Versuche zeigten, daß, wenn man die Ausfällung der Lösungsprodukte nicht verhindert, diese die Aktivkohlezentren zerdrücken und somit zerstören. Beim Waschen der Kohle löst sich das vorher beim Abkühlen ausgefallene primäre Calciumphosphat und Calciumchlorid wieder auf, aber auch die feinen, bei der Behandlung zerrissenen Kohleteilchen werden mit ausgewaschen, sodaß die Kohle weniger aktive Kohlezentren hat als vorher.

IX. Einfluß der gelösten Mineralsubstanzen auf die Aktivität des Kohlenstoffs der Knochenkohle.

Es ist also nicht nur bei der Knochenkohlebehandlung darauf zu achten, daß die Kohlendioxydentwicklung mäßig ist und somit keine Zerstörung hervorrufen kann, sondern es muß auch darauf geachtet werden, daß das gelöste anorganische Material schneller aus den Poren durch Bewegung der Reaktionsmasse entfernt wird.

Durch Versuche wurde belegt, daß bei Verschmierung der Kohleporen durch wiederausgeschiedene Mineralstoffe eine Kohle von geringerer Sorptionsfähigkeit pro Volumeneinheit anfällt. Diese geringere Aufnahmefähigkeit zeigte sich sofort in den niedrigeren Schüttgewichten dieser bei den Versuchen anfallenden Kohle. Alle Ansätze dieser Versuchsreihe wurden mit der gleichen Menge conc. Salzsäure ausgeführt.

600 g Knochenkohle wurden mit je 1 l conc. Salzsäure, denen die folgenden Zusätze zugegeben worden waren, behandelt und zwar wurde dreimal dieses Gemisch von Säure und den angegebenen Zusätzen nach je einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten erneuert. Bei der dritten Zugabe betrug die Reaktionsdauer ½ Stunde bei einer Temperatur von 80°. Als Zusätze wurden diejenigen Stoffe genommen, die bei der Reaktion entstehen und zwar auf 1 l Salzsäure a) 10 g $CaCl_2$, b) 200 g $CaCl_2$, c) 10 g H_3PO_4, d) 200 g H_3PO_4, e) 10 g $CaCl_2$ und 10 g H_3PO_4, f) 200 g $CaCl_2$ und 200 g H_3PO_4, g) 500 g H_3PO_4. Da mit einem Überschuß von Salzsäure gearbeitet wurde, also das gesamte anorganische Material gleich stark und somit mit gleicher heftiger Kohlendioxyd-Entwicklung gelöst wurde, trat eine Zerstörung des Kohlenkornes durch Kohlendioxyd bei jedem Ansatz gleich stark auf. Bei den Versuchsergebnissen wird also eine Änderung der Werte nur auf den Einfluß der Säurezusätze zurückzuführen sein.

Um die Reaktionsstärke vergleichen zu können, wurden gleichzeitig 600 g Knochenkohle mit reiner conc. Salzsäure behandelt. Die Reaktionsstärken nahmen wie folgt ab, von dem Ansatz mit reiner Salzsäure nach Ia, Ic, Ie, Ib, Id, If nach Ig. Die Reaktionsunterschiede, beobachtet an der Kohlendioxyd-Entwicklung, waren jedoch nicht sehr groß. Bei den Ansätzen, deren Salzsäurezusatz mit sehr viel Phosphorsäure gemischt war, zeigte sich eine besonders schleimige Konsistenz der Reaktionsmasse.

Nachdem die anfallenden Kohlen gut gereinigt worden waren, wurden die angegebenen Werte, wie Ausbeute, Schüttgewicht und Aufnahmefähigkeit pro g und ccm der Kohle, bestimmt.

Schüttgewichte der Ansätze Ia—Ig.

Ansatz	Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
Ia	25,811 g	143 ccm	18,0
Ib	23,421 „	140 „	16,7
Ic	23,297 „	134 „	17,4
Id	16,053 „	104 „	15,4
Ie	25,601 „	141 „	18,1
If	4,872 „	35 „	14,0
Ig	7,823 „	56 „	14,0

Die Werte der Schüttgewichte fallen tatsächlich mit der Zunahme der Konzentration der angegebenen Zusätze ab.

Abfall des Schüttgewichtes in Abhängigkeit von der Konzentration der Ansätze.

Ie	Ia	Ic	Ib	Id	If	Ig
18,1	18,0	17,4	16,7	15,4	14,0	14,0

Aschebestimmung der Ansätze Ia—Ig.

Ansatz	Einwaage	Asche	% Asche
Ia	3,1252 g	0,0611 g	1,96
Ib	2,8259 „	0,0619 „	2,16
Ic	3,5721 „	0,0711 „	1,99
Id	3,6732 „	0,0855 „	2,33
Ie	2,5219 „	0,0517 „	2,05
If	3,0027 „	0,0552 „	1,84
Ig	3,9723 „	0,0763 „	1,92

Die auf aschefreie Kohle bezogenen Ausbeuten ergaben folgende Werte:

Ansatz	angefallene Kohlenmenge	Aschengehalt	aschefr. Kohle	% Ausbeute
Ia	27,815 g	0,545 g	27,270 g	47,5
Ib	25,798 „	0,557 „	25,241 „	44,1
Ic	25,097 „	0,501 „	24,596 „	42,9
Id	18,273 „	0,426 „	17,847 „	31,2
Ie	28,252 „	0,580 „	27,672 „	48,3
If	5,450 „	0,100 „	5,350 „	9,3
Ig	8,153 „	0,157 „	7,996 „	13,9

In fast derselben Reihenfolge wie die Schüttgewichte fallen auch die Ausbeuten ab.

Ie	Ia	Ib	Ic	Id	Ig	If
48,3 %	47,5 %	44,1 %	42,9 %	31,2 %	13,9 %	9,3 %

Die sieben Ansätze zeigen also, daß ein geringes Schüttgewicht und somit eine geringere Aufnahmefähigkeit pro Volumeneinheit und geringe Ausbeute durch Stoffe bedingt wird, die bei der Lösung der Mineralbestandteile entstehen und dann auf das Kohlekorn einwirken können.

Sorptionsmessungen der Kohlen der Ansätze Ia—Ig.

Ansatz	Einwaage g	max. aufg. Menge CCl_4 g	max. pro g Kohle aufg. Menge CCl_4 g	Mittel	Volum. der Einwaage g	max. pro cm^3 Kohle aufg. Menge CCl_4 g	Mittel
Ia	6,0572	4,3021	0,709	0,705	33,5	0,129	0,130
	5,7423	4,0272	0,701		32,0	0,131	
Ib	5,5799	3,8669	0,692	0,690	33,5	0,115	0,115
	5,6239	3,8629	0,688		33,5	0,115	
Ic	5,8243	3,9572	0,679	0,675	33,0	0,120	0,118
	5,4791	3,6872	0,671		31,5	0,117	
Id	5,0429	3,7928	0,752	0,755	32,5	0,117	0,117
	5,1922	3,9427	0,759		33,5	0,118	
Ie	6,1191	4,3778	0,715	0,713	33,5	0,131	0,130
	5,9822	4,2555	0,711		33,0	0,129	
If	4,6007	3,5111	0,761	0,753	33,0	0,106	0,106
	4,7920	3,5824	0,746		34,0	0,105	
Ig	4,4701	3,3991	0,759	0,755	32,0	0,106	0,105
	4,7374	3,5411	0,749		34,0	0,105	

Ansatz	Aschegehalt der Einwaage g	Aschefreie Einwaage g	pro g aschefr. Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel
Ia	0,1190	5,9382	0,725	0,720
	0,1126	5,6297	0,715	
Ib	0,1205	5,4594	0,706	0,703
	0,1217	5,5080	0,700	
Ic	0,1160	5,7083	0,692	0,689
	0,1070	5,3721	0,686	
Id	0,1171	4,9258	0,769	0,773
	0,1209	5,0713	0,777	
Ie	0,1251	5,9940	0,730	0,728
	0,1224	5,8598	0,726	
If	0,0846	4,5161	0,779	0,770
	0,0881	4,7039	0,761	
Ig	0,0859	4,3842	0,775	0,769
	0,0909	4,6465	0,763	

Zusammenstellung der Ergebnisse.

Ansatz	Schüttgewicht	Ausbeute in %	Aufnahme von CCl_4 pro g aschefr. Kohle	Aufnahme von CCl_4 pro cm^3 Kohle
Ia	18,0	47,5	0,720	0,130
Ib	16,5	44,1	0,703	0,115
Ic	17,4	42,9	0,689	0,118
Id	15,4	31,2	0,773	0,117
Ie	18,1	48,3	0,728	0,130
If	14,0	13,9	0,770	0,106
Ig	14,0	9,3	0,769	0,105

Abnahme der maximalen Aufnahme pro g Kohle.

Id	If	Ig	Ie	Ia	Ib	Ic
0,773	0,770	0,769	0,728	0,720	0,703	0,689

Abnahme der maximalen Aufnahme pro Volumeneinheit.

Ia	Ie	Ic	Id	Ib	If	Ig
0,130	0,130	0,118	0,117	0,115	0,106	0,105

Es wurde weiter untersucht, ob es sich günstig auswirkt, die Reaktion möglichst langsam verlaufen zu lassen, d. h. die Kohlendioxydentwicklung stark abzuschwächen. Der aus den Ansätzen I bis IV und Ia bis Ig sich ergebende Einfluß der gelösten Mineralbestandteile auf die Aktivität, wurde bei den weiteren Ansätzen mit Salzsäure durch einen Überschuß derselben und starke Bewegung der Reaktionsmasse vermieden.

Ansatz VI und VII.

Diese Ansätze wurden wie die Ansätze II und III ausgeführt, nur daß dreimal in einem Abstand von 10 Min. die Säure erneuert wurde. Die letzte Säuremenge wirkte auf die Kohle eine halbe Stunde und wurde auf 80° erwärmt.

Schüttgewicht der Ansätze VI und VII.

Ansatz	Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
VI	39,486 g	175 cm^3	22,6
VII	33,256 „	164 „	20,2

Aschebestimmung der Kohlen des Ansatzes VI und VII.

Ansatz	Einwaage	Asche	% Asche	Mittel
VI	2,7136 g	0,0882	3,26	2,95%
	2,3058 „	0,0444	1,92	
VII	1,5968 „	0,0372	2,62	2,37%
	1,5286 „	0,0327	2,13	

Ausbeute der Ansätze VI und VII.

Ansatz	angefallene Kohlenmenge	Asche	aschefreie Kohle	Ausbeute
VI	42,635 g	1,103 g	41,532 g	72,7%
VII	36,238 „	0,860 „	35,378 „	61,8%.

Sorptionsmessungen der Ansätze VI und VII.

Ansatz	Einwaage g	max. aufg. Menge CCl_4 g	max. pro g Kohle aufg. Menge CCl_4 g	Mittel g	Volumen d. Einwaage ccm	max. pro cm^3 Kohle aufg. Menge CCl_4 g	Mittel g	Aschegehalt d. Einwaage g	aschefreie Einwaage g	pro g aschefr. Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g
VI	7,1624	5,4602	0,763	0,765	31,5	0,173	0,173	0,1854	6,9770	0,784	0,786
	7,2593	5,5820	0,768		32,0	0,174		0,1880	7,0713	0,788	
VII	5,9057	4,2286	0,718	0,729	29,0	0,145	0,147	0,1400	5,7657	0,735	0,747
	5,9618	4,4257	0,440		29,5	0,149		0,1411	5,8207	0,759	

Zusammenstellung der Ansätze VI und VII.

Ansatz	Ausbeute	Aschegehalt der Kohle	Schüttgewicht	Aufnahme von CCl_4 pro g aschefreier Kohle	Aufnahmen von CCl_4 pro cm^3
VI	72,7 %	2,59 %	22,6	0,786	0,173
VII	61,8 %	2,37 %	20,2	0,747	0,147

Die Ergebnisse dieser beiden Ansätze sind also nicht mehr mit den Ansätzen II und III zu vergleichen. Daß alle Werte des Ansatzes VII unterhalb der des Ansatzes VI liegen, ist vielleicht darin begründet, daß die Reaktion bei der 12,5-prozentigen Säure schon so langsam verlief, daß eine Zerstörung des Kohlekornes durch voluminöse Ausscheidungen der Reaktionsprodukte eintrat.

Weitere Ansätze sollen zeigen, ob durch sehr verdünnte Salzsäure sich das Calciumcarbonat zuerst aus dem Mineralgemenge entfernen läßt, so daß dann nachträglich mit conc. Salzsäure das Calciumphosphat herausgelöst werden kann. Es wurde angenommen, daß, wenn bei der Kohlendioxydentwicklung das Calciumphosphatgerüst noch vorhanden wäre und so dem Kohlekorn einen zusätzlichen Halt erteilte, dadurch eine recht schonende Entfernung der Mineralbestandteile erreicht werden würde.

Ansatz VIII.

Zur Entfernung des Calciumcarbonats wurden für Ansatz VIII 9,2 l $^1/_{10}$ normaler Salzsäure benötigt. Nach Zugabe dieser Säuremenge trat fast gar keine Kohlendioxydentwicklung auf. Auch ein einstündiges Erwärmen auf 90° ließ keine Reaktion erkennen. Es hatte den Anschein, als ob nur ganz wenig Calciumcarbonat oberflächlich von der Salzsäure angegriffen wurde, denn bei Zusatz der conc. Salzsäure war die Heftigkeit der Reaktion nicht von der des Ansatzes VI zu unterscheiden. Es war also zu erwarten, daß die Versuchsergebnisse mit denen des Ansatzes VI übereinstimmen. Es wurden aus diesem Grunde keine Messungen der anfallenden Kohle ausgeführt.

Ansatz IX.

Zur Entfernung der 46,68 g Calciumcarbonat wurden 1905 ccm ½ n Salzsäure benötigt. Nachdem diese Salzsäuremenge zu 600 g Knochenkohle zugegeben worden

war, trat eine mäßige Kohlendioxydentwicklung ein. Die Kohlendioxydentwicklung wurde beim Erwärmen des Kolbeninhalts auf 80° stärker, so daß mit einer vollständigen Entfernung des Calciumcarbonats gerechnet werden konnte. Nachdem die Reaktion nach einstündigem Erwärmen auf 80° nahezu beendet war, wurde die Säure abgegossen und dann, nach Abkühlen der zurückgebliebenen Kohlenmenge, mit conc. Salzsäure nachbehandelt.

Die jetzt eintretende Kohlendioxyd-Entwicklung war wieder so stark wie bei Ansatz VI.

Ansatz X.

Es lag die Möglichkeit vor, daß die Einwirkungsdauer der Salzsäure zu kurz war. In diesem neuen Ansatz wurde Salzsäure in zehnfachem Überschuß 12 Stunden auf die Kohle einwirken gelassen. Der große Überschuß wurde deshalb angewandt, da es nach den vorhergehenden Versuchen nahelag anzunehmen, daß sich Calciumphosphat mit löst und dadurch Säure verbraucht wurde.

Ansatz XI.

Dieser Ansatz wurde genau so ausgeführt wie Ansatz X, nur wurde der Kolbeninhalt 12 Stunden auf eine Temperatur von 90° gehalten. Nach dem Abgießen der Säure, die noch stark sauer war, wurden beide Ansätze mit conc. Salzsäure weiter behandelt.

Auch hier trat eine ebenso heftige Reaktion ein wie bei Ansatz VI.

Ansatz XII.

Statt der ½-n Salzsäure wurde 1-n Salzsäure angewandt. Die Einwirkungsdauer betrug bei Zimmertemperatur eine Stunde; eine weitere Stunde wurde der Kolbeninhalt auf eine Temperatur von 90° gehalten.

Nach Zugabe von conc. Salzsäure trat wieder eine starke Kohlendioxyd-Entwicklung auf.

Ansatz XIII.

Die Calciumcarbonatauflösung sollte jetzt mit 5 l 2-n Salzsäure erreicht werden. Die Reaktionsdauer bei Zimmertemperatur und in der Wärme war die gleiche wie bei Ansatz XII.

Die Kohlendioxydentwicklung war nur mäßig, so daß die Hauptentwicklung auch erst bei Zusatz der conc. Salzsäure eintrat.

Es wurden jetzt erst die aus den Ansätzen IX—XIII angefallenen Kohlen untersucht, um daraus für die weiteren Ansätze Schlüsse ziehen zu können.

Schüttgewichte der Kohlen von Ansatz IX—XIII.

Ansatz	Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
IX	24,170 g	120 cm^3	20,1
X	37,504 „	177 „	21,2
XI	36,166 „	167 „	21,6
XII	37,983 „	175 „	21,6
XIII	39,355 „	175 „	22,4

Aschegehalt der Kohlen der Ansätze IX—XIII.

Ansatz	Einwaage g	Aschengehalt g	Aschengehalt der Kohle	Mittel
IX	1,6265	0,0292	1,81 %	1,60 %
	1,4730	0,0206	1,40 %	
X	2,8143	0,0638	2,27 %	3,06 %
	1,7172	0,0695	4,05 %	
XI	2,5598	0,0556	2,17 %	2,18 %
	2,1350	0,0462	2,18 %	
XII	1,9308	0,0547	2,83 %	2,75 %
	2,2205	0,0595	2,68 %	
XIII	1,9971	0,1040	5,20 %	5,80 %
	1,8332	0,1174	6,40 %	

Ausbeuten an Kohlen der Ansätze IX—XIII.

Ansatz	angefallene Kohlenmenge	Aschegehalt	aschefreie Kohlenmenge	Ausbeute
IX	27,595 g	0,441 g	27,154 g	47,4%
X	40,874 „	1,250 „	39,624 „	69,3%
XI	40,355 „	0,880 „	39,475 „	69,0%
XII	43,208 „	1,189 „	41,019 „	71,8%
XIII	46,521 „	2,700 „	43,821 „	76,5%

Sorptionsmessungen der Kohlen der Ansätze IX—XIII.

Ansatz	Einwaage g	max. aufg. Menge CCl_4 g	max. pro g aufg. Menge CCl_4 g	Mittel g	Volumen d. Einwaage cm^3	max. pro cm^3 Kohle aufg. Menge CCl_4 g	Mittel g	Aschengeh. d. Einwaage g	aschenfreie Einwaage g	pro g aschenfr. Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g
IX	5,4603	3,6862	0,672	0,670	27	0,136	0,136	0,0873	5,3730	0,686	0,681
	5,7260	3,8089	0,668		28	0,136		0,0926	5,6334	0,676	
X	7,4068	5,2955	0,714	0,724	35	0,151	0,153	0,2263	7,1805	0,737	0,746
	7,0010	5,1342	0,734		33	0,155		0,2140	6,7870	0,735	
XI	6,4254	4,6287	0,721	0,711	30	0,154	0,153	0,1400	6,2854	0,737	0,728
	7,1215	5,0121	0,701		33	0,152		0,1551	6,9664	0,719	
XII	7,1495	4,9727	0,699	0,694	33	0,150	0,150	0,1966	6,9529	0,715	0,712
	7,1689	4,9351	0,689		33	0,150		0,1970	6,9719	0,709	
XIII	7,7873	4,9801	0,641	0,662	35	0,142	0,148	0,4509	7,3364	0,680	0,702
	7,6328	5,2094	0,683		34	0,153		0,4430	7,1898	0,724	

Zusammenfassung der Ergebnisse der Ansätze IX—XIII.

Ansatz	Schüttgewicht	Aschengehalt	Ausbeute an aschenfreier Kohle	Aufnahme von CCl_4 pro g aschenfreier Kohle	Aufnahme von CCl_4 pro cm^3
IX	20,1	1,60 %	47,4 %	0,681 g	0,136 g
X	21,2	3,06 %	69,3 %	0,746 „	0,153 „
XI	21,6	2,18 %	69,0 %	0,728 „	0,153 „
XII	21,6	2,75 %	71,8 %	0,694 „	0,150 „
XIII	22,4	5,80 %	76,5 %	0,702 „	0,148 „

Das Schüttgewicht und die Ausbeute an aschefreier Kohle wächst also mit der Konzentration der angewandten Säure. Die Aufnahmefähigkeit pro Gramm Kohlenstoff ist recht unregelmäßig. Es ließe sich höchstens eine ganz schwache Steigerung der Aufnahmefähigkeit pro Gramm Kohlenstoff mit der Verdünnung der zuerst angewandten Salzsäure erkennen. Das anorganische Gerüst der Knochenkohle wird also bei einer Vorbehandlung durch teilweise Lösung von Mineralstoffen schon stark geschwächt, sodaß bei der recht stark auftretenden Reaktion bei der Nachbehandlung mit conc. Salzsäure eine plötzliche Zerstörung des Gerüsts und damit auch Veränderung des Kohlekorns eintritt.

Ansatz XIV.

In einem neuen, dem XIV. Ansatz, wurden 600 g Knochenkohle mit einer Säure behandelt, deren Konzentration durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung gesteigert wurde. Es wurden in einem Gasentwicklungsapparat 2030 ccm rauchende Salzsäure mittels Schwefelsäure zersetzt. Das sich bildende Chlorwasserstoffgas wurde in einen 3 l Wasser enthaltenden Kolben unter Kühlung eingeleitet. Nachdem die gesamte Menge Chlorwasserstoffgas in die wässrige Kohleaufschwemmung eingeleitet worden war, wurde der Kolbeninhalt noch eine Stunde auf 90° erhitzt, dann wurde die Reaktionslösung abgegossen, um nochmals mit frischer conc. Salzsäure behandelt zu werden. Dabei zeigt sich nun, daß die Kohlekörner zu einer ganz harten Kruste verklebt waren. Das harte Bindemittel konnte selbst durch Behandeln mit heißem Wasser nur unvollständig entfernt werden, sodaß diese Kohlekruste mechanisch zerkleinert werden mußte. Nachdem man dann conc. Salzsäure hinzugegeben hatte, trat für einen kurzen Augenblick eine sehr heftige Kohlendioxydentwicklung ein. Bei diesem Versuch konnte man ganz deutlich erkennen, was die Versuche der Ansätze III und IV nur vermuten ließen, daß die bei einer langsam eintretenden Reaktion gelösten Mineralbestandteile nachträglich wieder ausfallen und die Kohlekörner mit einer harten Kruste umgeben bzw. zu einer harten Masse miteinander verkleben. Dadurch wird selbstverständlich eine weitere Einwirkung der Salzsäure verhindert, sodaß erst auf Zusatz von conc. Salzsäure auf die zerkleinerte Reaktionsmasse die Mineralsubstanz restlos zur Auflösung kommt.

Zwei neue Ansätze zeigen, daß tatsächlich, wenn die Reaktionsmasse immer etwas in Bewegung gehalten wird, die durch langsame Konzentrationssteigerung nach Ansatz XIV hergestellte Säure das anorganische Material vollkommen aus dem Kohlekorn entfernt und ferner, daß nach Ansatz XVI sogar 1-n Salzsäure unter den angegebenen Bedingungen die Mineralstoffe zu lösen vermag.

Ansatz XV.

Dieser wurde genau wie Ansatz XIV durchgeführt; nur wurde der Reaktionskolben des öfteren umgeschüttelt. Die Einwirkungsdauer betrug 12 Stunden. Nach 9 Stunden war schon keine Kohlendioxyd-Entwicklung mehr zu beobachten. Eine Nachbehandlung mit conc. Salzsäure zeigte, daß auch hier vollständige Lösung der Mineralsubstanz eingetreten war.

Ansatz XVI.

In einen 3 l-Erlenmeyerkolben wurden wieder 600 g Knochenkohle gegeben. Diese Knochenkohle wurde nun 30 Tage lang mit einem Liter 1-n Salzsäure behandelt, die täglich erneuert wurde. Ferner mußte durch öfteres Schütteln des Kolbens dafür Sorge getragen werden, daß eine gute Bewegung in der Reaktionsmasse gewährleistet war. Nach 20 Tagen war keine Kohlendioxyd-Entwicklung mehr festzustellen. Am 25. Tage wurde eine Probe Kohle entnommen, getrocknet und verascht, um aus dem Aschegehalt zu schließen, ob die anorganische Substanz aus der Kohle entfernt worden war. Da die Aschemenge der sonst üblichen entsprach, war also nach 25 Tagen durch ein 1-n Salzsäure das gesamte anorganische Material gelöst worden. Bei einer Nachbehandlung mit conc. Salzsäure trat auch keine Kohlendioxydentwicklung mehr auf.

Schüttgewicht der Kohle der Ansätze XV und XVI.

Ansatz	Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
XV	42,464 g	168 ccm	25,3
XVI	22,110 „	112 ccm	19,7

Aschegehalt der Kohlen der Ansätze XV und XVI.

Ansatz	Einwaage	Aschengehalt	Aschengehalt d. Kohle	Mittel
XV	2,0679 g	0,0244 g	1,18%	1,21%
	1,6970 „	0,0208 „	1,23 „	
XVI	2,0003 „	0,0463 „	2,32 „	2,12%
	1,6314 „	0,0312 „	1,91 „	

Ausbeuten an Kohle der Ansätze XV und XVI.

Ansatz	anfallende Kohlenmenge	Aschengehalt	aschenfreie Kohle	% Ausbeute
XV	48,808 g	0,588 g	48,220 g	84,1%
XVI	25,505 „	0,540 „	24,965 „	43,5%

Sorptionsmessungen der Kohlen der Ansätze XV und XVI.

Ansatz	Einwaage g	max. aufg. Menge CCl_4 g	max. pro g Kohle aufg. Menge CCl_4 g	Mittel g	Volumen der Einwaage cm^3	max. pro cm^3 aufg. Menge CCl_4 g	Mittel g	Aschegehalt der Einwaage g	Aschefreie Einwaage g	pro g aschefr. Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g
XV	7,7832	5,4551	0,701	0,715	31,0	0,176	0,181	0,0941	7,6891	0,710	0,723
	6,8931	5,0175	0,730		27,0	0,186		0,0834	6,8097	0,736	
XVI	7,0021	5,0124	0,715	0,725	35,5	0,140	0,142	0,1482	6,8539	0,731	0,740
	6,7998	4,9985	0,734		34,5	0.144		0,1440	6,6558	0,749	

Zusammenstellung der Versuchsergebnisse der Ansätze XV und XVI.

Ansatz	Schüttgewicht	Ausbeute	Asche	Aufnahme von CCl_4 pro g aschenfreier Kohle	Aufnahme von CCl_4 pro cm^3
XV	25,3	84,1 %	1,21 %	0,723 %	0,181
XVI	19,7	43,5 %	2,12 %	0,740 %	0,142

Die maximalen Aufnahmefähigkeiten schwanken um den bisherigen Mittelwert sämtlicher Messungen. Die schwache Kohlendioxydentwicklung hat die erhoffte Schonung des Kohlekornes nicht bewirkt. Dagegen zeigt die Zusammenstellung deutlich, was die vorigen Ansätze schon vermuten ließen, daß bei langer Dauer der Einwirkung, das heißt langsamer Entfernung der Mineralsubstanz, eine stärkere Zerstörung des Kohlekorns eintritt. Der Wert für das Schüttgewicht und der der Ausbeute des Ansatzes XVI liegt wesentlich unterhalb des Schüttgewichtes und der Ausbeute des Ansatzes XV.

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß die plötzliche Zerstörung der anorganischen Gerüstsubstanz, die bei der Darstellung von Aktivkohle von schädigender Wirkung auf die Aktivität pro Gramm Kohlenstoff ist, nicht dadurch sich vermeiden läßt, daß man statt eines energischen Eingriffs mit conc. Säure, also starker Entwicklung von Kohlendioxyd, längere Zeit eine verdünnte Säure, die mäßige Kohlendioxyd-Entwicklung hervorruft, wirken läßt.

Es drängt sich so die Frage auf, ob tatsächlich die Kohlendioxyd-Entwicklung, sei diese nun stark oder schwach, von maßgeblichem Einfluß auf die Aufnahmefähigkeit pro Gramm Kohlenstoff ist.

Es wurde darum versucht, das Calciumcarbonat in kohlendioxydhaltigem Wasser als Bicarbonat zu lösen. Auch bei diesem Ansatz wurde die Voraussetzung gemacht, daß das anorganische Material in mehr oder weniger starker Porosität vorliegt, so daß das Lösungsmittel zu den Calciumcarbonateinschlüssen gelangen und diese dann, in diesem Falle als Bicarbonat, herauslösen konnte.

Ansatz XVII.

In einem Autoklaven wurden 600 g Knochenkohle mit Wasser aufgeschwemmt und darin unter 50 Atmosphären Kohlendioxyd eingepreßt. Der Autoklaveninhalt wurde durch einen Rührer regelmäßig durchgearbeitet. Die Knochenkohle verblieb 26 Tage unter 50 atm Kohlendioxyd-Druck. Danach wurde die Kohle in einen Erlenmeyer-Kolben gegeben, mit Wasser gründlich ausgewaschen und dann mit conc. Salzsäure nachbehandelt.

Die darauf einsetzende Reaktion unterschied sich in keiner Weise von den früheren. Dieser Versuch führte jetzt im Verein mit den Ergebnissen der Ansätze IX bis XIII zu der Annahme, daß das Calciumcarbonat in dem in größerer Menge vorliegenden Calciumphosphat so fein verteilt vorliegt, daß eine Entfernung des Carbonats nur gleichzeitig mit einer Lösung des Phosphats erfolgen kann.

Schüttgewicht.

Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
38,827 g	180 ccm	21,6

Aschegehalt.

Einwaage	Aschegehalt	Asche	Mittel
2,3093 g	0,0427 g	1,85%	1,85%
3,8663 „	0,0714 „	1,85%	

Ausbeute.

angefallene Kohlenmenge	Aschegehalt	aschefr. Kohlenmenge	Ausbeute
43,721 g	0,809 g	42,912 g	75%

Sorptionsmessung.

Einwaage g	max. aufg. Menge CCl_4 g	pro g Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g	Volumen der Einwaage cm^3	pro cm^3 Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g	Aschegehalt der Einwaage g	aschefreie Einwaage g	pro g aschefr. Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g
7,0235	5,1273	0,731	0,727	32,5	0,158	0,159	0,1300	6,8935	0,743	0,739
7,3351	5,2986	0,723		33,0	0,160		0,1356	7,1995	0,735	

Wie aus der Reaktion schon zu erwarten war, besteht zwischen den experimentellen Versuchsergebnissen der entsprechenden früheren Werte und denen des Ansatzes XVII keinerlei Unterschied.

Während der Behandlung der Kohle mit den Lösungsmitteln konnte ein deutliches Quellen des Kornes erkannt werden, ebenso trat bei der Trocknung der anfallenden Aktivkohle eine wesentliche Schrumpfung ein. Es ist möglich, daß diese Zerrung des Kornes eine Zerreißung des Kohlekorngefüges hervorruft und daß bei dem Lösungsvorgang der Mineralstoffe nicht nur die Kohlendioxydentwicklung an die Zerstörung einiger Aktivkohlezentren beteiligt ist, sondern auch diese Quellung und Schrumpfung.

Ansatz XVIII.

Um diese Volumenänderung des Kornes möglichst schonend auszuführen, wurden 600 g Knochenkohle mittels einer äußerst feinen Sprühvorrichtung ganz langsam angefeuchtet. Die dabei auftretende Quellung wurde so über eine Stunde ausgedehnt. Nachdem die Kohle deutlich feucht erschien, wurde das Wasser mit 2-n Salzsäuren nach Möglichkeit entfernt, um die jetzt aufzugebende conc. Salzsäure nicht zu sehr zu verdünnen. Nach der beendeten Reaktion wurde gründlich gewaschen und die danach auszuführende Trocknung der Kohle über 56 Stunden ausgedehnt. 2 Tage lang wurde die Kohle, in dünner Schicht ausgebreitet, an der Luft vorgetrocknet und darauf in einem Trockenschrank nachgetrocknet, wobei die Temperatur im Trockenschrank ganz allmählich von 20° auf 135° gesteigert wurde.

Schüttgewicht.

Einwaage	Volumen	Schüttgewicht
36,213 g	174 cm^3	20,8

Aschegehalt

Einwaage	Aschegehalt	Asche	Mittel
3,4729 g	0,0669 g	1,93%	1,94%
3,9219 „	0,0715 „	1,95%	

Ausbeute.

angefallene Kohlenmenge	Aschegehalt	aschefreie Kohle	Ausbeute
40,133 g	0,778 g	39,355 g	68,8%

Sorptionsmessungen.

Einwaage g	max. aufg. Menge CCl_4 g	pro g Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g	Volumen der Einwaage g	pro cm^3 ads. Menge CCl_4 g	Aschegehalt der Einwaage g	aschefreie Einwaage g	pro g aschefr. Kohle ads. Menge CCl_4 g	Mittel g
6,8273	4,8127	0,704	0,702	32,5	0,148	0,1322	6,6951	0,720	0,716
7,1427	4,9823	0,700		34,0	0,146	0,1385	7,0042	0,712	

Dieser Ansatz konnte die auf der vorigen Seite aufgestellte Vermutung nicht bestätigen. Aus den Werten, die nicht wesentlich von den Mittelwerten abweichen, ersieht man, daß die auch unter milderen Reaktionen unvermeidliche Zerrung der Kohle keinerlei Steigerung der Adsorptionsfähigkeit ergeben hat.

X. Zusammenfassende Übersicht.

Die verschiedenartigst ausgeführten Versuche mit Salzsäure zeigten, daß bei einer Entfernung der Mineralstoffe aus der Knochenkohle die ursprüngliche Aktivität der Kohle, bezogen auf die gleiche Menge Kohlenstoff, nicht wieder erreicht werden konnte. Die Aufnahmefähigkeit pro Volumeneinheit und ebenfalls das Schüttgewicht war wesentlich größer als in der Knochenkohle. Das Schüttgewicht der Knochenkohle betrug 70,09 und da 100 ccm dieser Kohle 6,7 g Kohlenstoff enthielten, so wäre, wenn keine Schrumpfung der Kohlekörner beim Trocknen einträte, ein Schüttgewicht der anfallenden Aktivkohle von 6,7 zu erwarten gewesen. Das mittlere Schüttgewicht war aber im Mittel dreimal so groß und demnach auch die sich daraus ergebende Aufnahmefähigkeit pro Volumeneinheit.

Die für die Aktivkohle wichtige Schrumpfung des einzelnen Kornes wurde auch schon bei der Körnung der Knochenkohle berücksichtigt, deren Korngröße für alle Versuche 3 bis 4 mm betragen mußte, damit die nach der Säurebehandlung anfallende Kohle eine durchschnittliche Korngröße von 1 bis 2 mm aufwies.

Von den vier aufgestellten Forderungen zur Aktivkohlendarstellung aus Knochenkohle also 1. größte Ausbeute an aktivem Kohlenstoff, 2. größtmöglichstes Schüttgewicht, 3. höchste Aufnahmefähigkeit pro Gramm Kohlenstoff und 4. größte Aufnahmefähigkeit pro Volumeneinheit ist die zweite Forderung größtmöglichstes Schüttgewicht der anfallenden körnigen Kohle als erreicht zu betrachten, da bei den

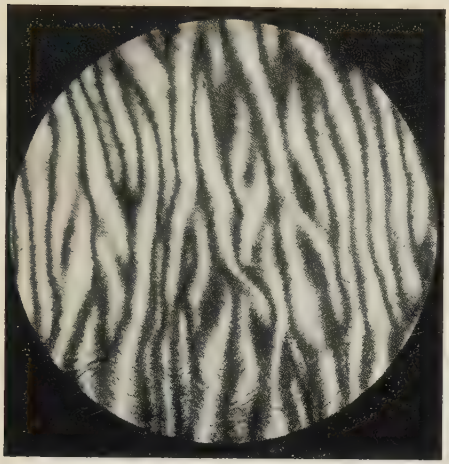


Abb. 1

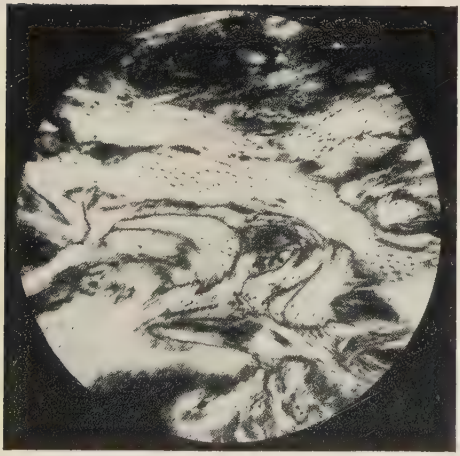


Abb. 2

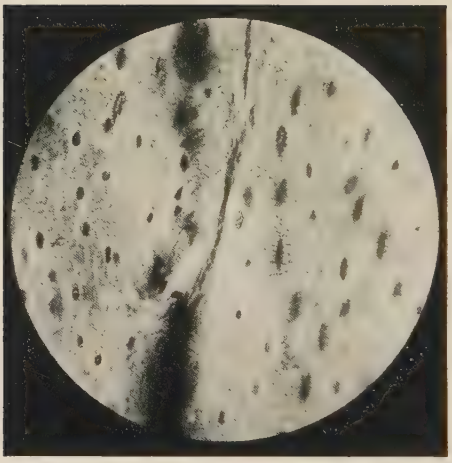


Abb. 3

bisherigen Versuchen erkannt wurde, daß durch möglichst schnelle Entfernung der Reaktionsprodukte bei der Mineralstofflösung aus den Poren der Kohle das Schüttgewicht von anfänglich 18 auf 21 erhöht werden konnte. Die vierte Forderung, größtmögliche Aufnahme der Volumeneinheit der Kohle, hängt mit den Forderungen unter 2 und 3 zusammen. Von diesen beiden ist das maximal erreichte Schüttgewicht festgelegt, es muß also noch die Steigerung der Aufnahmefähigkeit des Kohlenstoffes durchgeführt werden oder nachgewiesen werden, daß die im Mittel erzielte Aufnahmefähigkeit von 0,710 g CCl_4 pro Gramm Kohlenstoff ebenfalls die maximal zu erreichende Aufnahmefähigkeit ist.

XI. Mikroskopische Strukturuntersuchung.

Die bisher angestellten Versuche ließen vermuten, daß die erreichte Aktivität eine höchstmögliche war. Der Abfall der Aufnahmefähigkeit eines Gramm Kohlenstoffs von 0,900 auf 0,710 Gramm Tetrachlorkohlenstoff wurde auf eine Zerstörung der Aktivkohlezentren teils durch Kohlendioxydentwicklung, teils auf den Lösungsvorgang selbst zurückgeführt. Alle Versuche, das Calciumcarbonat durch langsame Zersetzung z. B. durch verdünnte Säure oder durch Überführung in Bicarbonat aus der Knochenkohle zu entfernen, waren mißlungen. Es drängte sich so die Frage auf, wie das Calciumcarbonat in dem Phosphat eingelagert ist, sodaß es auch nur immer dann entfernt werden konnte, wenn gleichzeitig auch das Phosphat gelöst wurde. Wie Ansatz XVI zeigte, gelang es tatsächlich, durch lange Einwirkungsdauer mit einer 1-n Salzsäure das Carbonat allerdings unter gleichzeitigem Herauslösen des Phosphats aus der Kohle zu entfernen. Da bei diesem Ansatz sich die Kohlendioxydentwicklung über 20 Tage hinzog, konnte von einer mäßigen Kohlendioxydentwicklung gesprochen werden. Da nun aber die aus dieser anfallenden Kohle ermittelten Daten keinerlei Unterschiede gegen die der anderen Ansätze, die mit conc. Säure im Überschuß erhalten wurden, zeigten, wurde geschlossen, daß, ganz gleich wie die Reaktionsstärke verläuft, bei der Entfernung der Mineralsubstanz und der dabei auftretenden Zerrung des Kohlekorns einige der feinen Aktivkohlezentren herausbrechen, und dann aus dem Korn herausgespült werden.

Dieser Bau der Knochenkohle wurde durch mikroskopische Beobachtung einiger Knochen- und Knochenkohlenschliffe erkannt.

Es wurden insgesamt sechs Schliffe hergestellt und zwar je einer von 1. der porösen und 2. von der dichten Kohle, und 3. von den porösen und 4. von den dichten Knochen. Die Schliffe 5 und 6 waren Anschliffe von poröser und dichter Kohle. Diese Anschliffe und der Schliff 2 waren alle vollkommen opak, sodaß diese keine feineren Einzelheiten erkennen ließen. Die Schliffe 3 und 4 gaben dagegen weitgehend über die Struktur Aufschluß. Schliff 1 konnte nicht in der gewünschten Weise hergestellt werden, da der Härteunterschied der beiden Bestandteile zu groß war, sodaß die Schliffe bei der Herstellung zerrissen.

Bild 1 zeigt einen Schliff parallel der Längsachse eines dichten Knochens (Schliff 3. gekreuzte Polarisatoren. Vergr. 50fach).

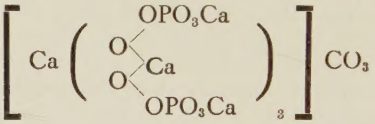
Bild 2 zeigt einen Schliff eines porösen Knochens senkrecht zur Faserachse. (Schliff 4. gekreuzte Polarisatoren. Vergr. 50 fach).

Bild 3 zeigt denselben Schliff bei 300 facher Vergrößerung.

Der Aufbau der Mineralsubstanz ergab sich so als ein ganz anderer, als bislang immer angenommen worden war. Die Vergrößerungen zeigten keine Calciumcarbonateinschlüsse, die sich durch ihre hohe Interferenzfarbe sofort aus dem Grau der

Grundmasse herausheben müßten. Bei der Betrachtung des Schliffes 4 bei einer 300fachen Vergrößerung konnten um die kleinen, als schwarze Punkte erscheinenden Kanälchen kleine Pünktchen mit hoher Farbe erkannt werden. Aber diese vereinzelten kleinen Calciumcarbonateinschlüsse konnten bei weitem nicht die 10% Calciumcarbonat sein, die die Analyse angab. Die Grundmasse zeigte dagegen eine Doppelbrechnung und einen Brechungsexponenten, der für Apatit charakteristisch war. Es mußte daher der Schluß gezogen werden, daß die Mineralsubstanz der Knochenkohle aus Carbonatapatit besteht, nicht aus einem Gemisch von Calciumcarbonat und Phosphat. Diese Ansicht ist auch schon von verschiedenen anderen Forschern ausgesprochen worden.

So schreibt W. F. de Jong[20], daß die verschiedenen menschlichen Oberschenkelknochen immer eine konstante Zusammensetzung von 87,45% Calciumphosphat und 10,18% Calciumcarbonat haben, daneben noch wenig Calciumfluorid. Jong nahm aus diesem Grund eine einheitliche Grundsubstanz an, z. B. einen Carbonatoapatit. Von diesem Forscher hergestellte Pulveraufnahmen von zerstoßenen Knochen und verschiedenen Apatiten stimmten vollkommen überein. In dem Buche von Dr. W. Schmidt „Die Bausteine des Tierkörpers im polarisierten Licht". Verlag F. Cohen, Bonn, 1924, geben A. Werner und Th. Gaßmann für den Carbonatoapatit, wie er auch in diesem Buch als Baustein der Knochensubstanz angenommen wird, die folgende Struktur an.



Diese Erkenntnis, die die mikroskopische Untersuchung vermittelte, ließ nun auch verstehen, warum es nicht möglich war, das Calciumcarbonat aus der Grundmasse herauszulösen.

Aus den Schliffen konnte ebenfalls deutlich die Feinheit des organischen Gewebes erkannt werden. Da, wie das mikroskopische Bild zeigte, dieses organische Gewebe in der Mineralgrundmasse feinst verästelt war, ließ sich auch verstehen, warum diese äußerst wichtigen Kohlezentren bei so gewaltsamen Eingriffen in das Kohlekorn zum Teil herausgebrochen wurden, wodurch dann die geringere Aktivität der anfallenden Aktivkohle zu erklären war.

20) Ztschr. f. Kristallographie 1913—1928. 398.

Lebenslauf.

Am 17. Dezember 1909 wurde ich, Heinz Peters, zu Bergedorf bei Hamburg geboren. Ich besuchte die Realschule Rothenburgsort und die Oberrealschule vor dem Holstentor in Hamburg. Dort legte ich im Herbst 1930 die Reifeprüfung ab. Vom Wintersemester 1930/31 bis einschließlich Sommersemester 1936 besuchte ich die Universität in Hamburg. Nach dem Tode meines Vaters im Frühjahr 1933 unterbrach ich mein Studium für ein Semester. Meine Vorprüfungen legte ich im Herbst 1932 und Herbst 1934 ab. Seit dieser Zeit war ich mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der folgenden Herren: Prof. Dr. Harteck, Prof. Dr. Jantzen, Prof. Dr. Koch, Prof. Dr. Remy, Prof. Dr. Rose, Prof. Dr. Schlubach und Prof. Dr. Wagner.